SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DES EINFLUSSES VON FREMDMOLEKÜLEN, DER TEMPERATUR UND ELEKTRISCHER FELDER AUF DIE STRUKTUR UND DIE SELEKTIVE REFLEXION CHOLESTERISCHER FLÜSSIGER KRISTALLE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Jutta Voß, geb. Schwarz
aus Berlin

Göttingen 1974

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DES EINFLUSSES VON FREMDMOLEKÜLEN, DER TEMPERATUR UND ELEKTRISCHER FELDER AUF DIE STRUKTUR UND DIE SELEKTIVE REFLEXION CHOLESTERISCHER FLÜSSIGER KRISTALLE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Jutta Voß, geb. Schwarz
aus Berlin

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. A. Weller

Korreferent: Prof. Dr. H.G. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 3.7.1974

Die vorliegende Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie - Abteilung Spektroskopie - in Göttingen in der Zeit von November 1971 bis Mai 1974 ausgeführt.

Dem Leiter der Abteilung, Herrn Professor Dr. A. Weller, danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. E. Sackmann für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Unterstützung durch viele hilfreiche Diskussionen.

Herrn Dr. U. Würz danke ich für seine Hilfe bei den Röntgenstreumessungen und für kritische Diskussionsbeiträge bei der Interpretation dieser Experimente.

Herrn B. Voß danke ich für seine Hilfe bei den rasterelektronen-mikroskopischen Untersuchungen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0019

Inhaltsübersicht Seite

A 1 Einleitung 1
1.1 Eigenschaften Flüssiger Kristalle 1
1.2 Cholesterische Phasen 1
1.3 Zusammenhang zwischen Problemstellung und Experimenten 3

B 1 Optische Messung der Ganghöhenänderung 5
1.1 Allgemeine Betrachtung 5
1.2 Messungen an planaren Phasen mittels Transmissionsspektroskopie 5
1.3 Meßergebnisse für das System Cholesterinchlorid/Cholesterinnonanoat 6
1.4 Theoretische Deutung der Meßergebnisse im anomalen Bereich 17
1.5 Theoretische Deutung der experimentellen Ergebnisse im normalen Bereich 20

C 1 Induzierter Zirkulardichroismus 22
1.1 Zirkulardichroismus in cholesterischen Phasen .. 22
1.2 Experimente 23
1.3 Meßergebnisse 23
1.4 Theorie des Zirkulardichroismus 27
1.5 Vergleich von Theorie und Experiment 31

D 1 Röntgenstrukturuntersuchungen am System Cholesterinnonanoat/Cholesterinchlorid 33
1.1 Theorie der Röntgenbeugung 33
1.2 Beschreibung der Meßordnung nach Guinier 34
1.3 Ergebnisse der Guinier-Aufnahmen (abgeschreckte Proben) 35
1.4 Beschreibung der Meßordnung nach Kratky 38
1.5 Ergebnisse der Kratky-Aufnahmen (langsam abgekühlte Proben) 38
1.6 Abschätzung der Clustergröße aus den Kratky-Aufnahmen 40
1.7 Spinlabeluntersuchungen am System Cholesterinchlorid/Cholesterinnonanoat (langsame Abkühlung) 41

Seite

E 1 Untersuchung des Systems Cholesterinchlorid/Cholesterinnonanoat im Rasterelektronenmikroskop ... 44
1.1 Allgemeine Meßmethode 44
1.2 Spezifizierte Meßmethode zur Untersuchung cholesterischer Phasen 45
1.3 Ergebnisse und Diskussion 46

F 1 Kinetik des elektrisch-induzierten Überganges cholesterisch-nematisch 49
1.1 Beschreibung der Meßordnung 49
1.2 Untersuchte Systeme 52
1.3 Ergebnisse 52
1.4 Diskussion der Meßergebnisse 60

G 1 Zusammenfassung..... 62

A 1 Einleitung

1.1 Eigenschaften Flüssiger Kristalle

Mit dem Begriff "Flüssige Kristalle" kennzeichnet man organische Substanzen, die innerhalb gewisser Temperaturbereiche Eigenschaften aufweisen, die teils dem flüssigen (isotropen), teils dem kristallinen (festen) Zustand zugeschrieben werden. Betrachtet man ihre Fluidität, so sind es Flüssigkeiten. Sie weisen jedoch teilweise das typische Verhalten kristalliner Festkörper auf. Ihre optischen, mechanischen, hydrodynamischen und magnetischen Größen sind anisotrop.

Flüssige Kristalle lassen sich in drei Gruppen unterteilen, die man smektisch, nematisch und cholesterisch nennt. Diese besitzen unterschiedliche molekulare Ordnungszustände. In der nematischen Phase sind die Molekülachsen statistisch um eine Vorzugsrichtung verteilt. In den smektischen Phasen sind die Moleküle ebenfalls bevorzugt parallel, aber die Molekülschwerpunkte sind in äquidistanten Ebenen angeordnet. Cholesterische Phasen haben eine wesentlich kompliziertere Struktur.

1.2 Cholesterische Phasen

Hier werden ebenfalls monomolekulare Ebenen angenommen, innerhalb derer die Molekülachsen wie in nematischen Phasen statistisch bevorzugt parallel orientiert sind. Diese Vorzugsrichtung wird beim Fortschreiten von Schicht zu Schicht um kleine Winkel (die sog. Verdrillungswinkel) weitergedreht. Eine cholesterische Phase wird nur von chiralen Molekülen gebildet. Ihre optischen Eigenschaften werden durch die Ganghöhe p, d.h. den geringsten Abstand von zwei nematischen Ebenen, deren optische Achsen einen Winkel von 2π bilden, charakterisiert. Die Größe p liegt im Allgemeinen zwischen 200 und 20 000 nm. In Abb. 1 ist eine cholesterische Struk-

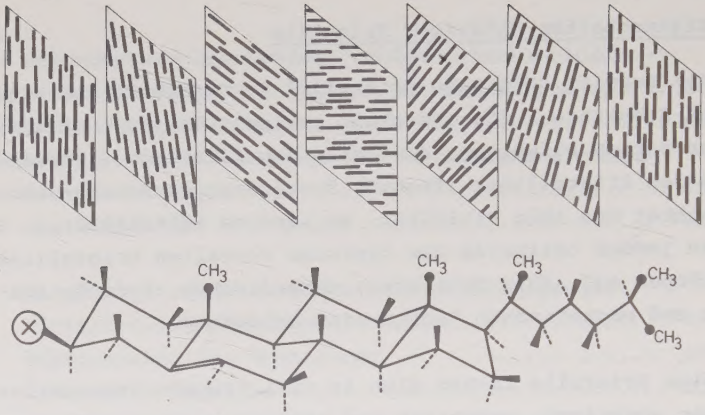

Abb. 1: oben: Schematische Darstellung einer cholesterischen Struktur

unten: Schematische Darstellung eines Cholesterinderivats

tur schematisch dargestellt. Typische Verbindungen, die cholesterische Phasen aufweisen, sind die Cholesterinderivate. Ein Beispiel für ein Cholesterinderivat wird im unteren Teil der Abbildung gezeigt. Im Falle des Cholesterinchlorids ist der Rest X ein Chloratom, im Falle des Cholesterinnonanoates ist $X=CH_3-(CH_2)_7-COO-$.

Die auffallendste Eigenschaft cholesterischer flüssiger Kristalle ist die selektive Reflexion: Läßt man Licht in Richtung der Schraubenachse einfallen, so tritt in der Umgebung einer bestimmten Wellenlänge eine starke Reflexion auf. Zwischen der Wellenlänge der maximalen Reflexion λ_m und der Ganghöhe bzw. Strukturperiode p besteht die Beziehung

$$\lambda_m = \bar{n} \cdot p \qquad (1)$$

wo $\bar{n}$ der mittlere Brechungsindex ist.

Die Breite des Reflexionsgebietes ist $\Delta\lambda = \Delta n \cdot p$
wo $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ (Anisotropie von n).

Liegt λ_m im sichtbaren Spektralgebiet, treten ungewöhnlich brilliante Farben auf. Außerdem zeigen cholesterische Phasen eine außerordentlich große optische Aktivität. Während z.B. Flüssigkeiten, deren optische Aktivität man als groß ansieht, ein Drehvermögen von etwa 1° pro Millimeter haben, dreht ein typischer flüssiger Kristall die Polarisationsebene um 18000°/mm, das entspricht etwa 50 vollständigen Umdrehungen.

Die verdrillte Struktur der cholesterischen Phase stellt einen Gleichgewichtszustand dar, der außerordentlich leicht gestört werden kann, da der elastische Energieinhalt der Verdrillung sehr klein ist ($E_a \sim$ 0,25 cal/Mol). Aus diesem Grund ist die Helix sehr empfindlich gegenüber dem Einbau von Fremdmolekülen, Temperaturänderungen und elektrischen Feldern.

1.3. Zusammenhang zwischen Problemstellung und Experimenten

In der vorliegenden Arbeit wurden der molekulare Aufbau cholesterischer Phasen und die Änderungen der Ganghöhe durch Zugabe von Fremdmolekülen, Temperaturvariation und Anlegen eines elektrischen Feldes untersucht. Wegen der Empfindlichkeit der Ganghöhe gegenüber schwachen äußeren Störungen sind cholesterische Phasen für technische Anwendungen (z.B. zur Herstellung von Anzeigen zur Temperaturmessungen) von großem Interesse. Die am leichtesten meßbare physikalische Größe zur Charakterisierung der cholesterischen Struktur und zur Untersuchung der Störungen derselben durch die oben genannten Einflüsse ist die Ganghöhe p. Diese läßt sich aus einfachen Absorptions-Experimenten bestimmen, falls sie im sichtbaren Bereich oder im Bereich des nahen Infrarot liegt. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, kann auch durch Messung des Zirkulardichroismus im Absorptions-Wellenlängenbereich von gelösten Fremdmolekülen die Ganghöhe bestimmt werden.

Solche Messungen des Zirkulardichroismus wurden außerdem durchgeführt, um zu untersuchen, ob eine spezielle Wechselwirkung zwischen cholesterischer Matrix und gelösten Molekülen besteht. Diese sollte sich in einem Auftreten einer induzierten Chiralität äußern.

Um weitere Informationen über den molekularen Aufbau flüssiger Kristalle zu erhalten, wurden Röntgenaufnahmen im Kleinwinkelbereich durchgeführt. Zur Untersuchung makroskopischer Strukturen an der Probenoberfläche wurden Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie vorgenommen.

Schließlich wurde der Zusammenhang zwischen der Kinetik feldinduzierter Ganghöhenänderungen (bzw. cholesterisch-nematischer Übergänge) und der Struktur untersucht. Hierbei konnten auf Grund des Reflexionsvermögens der flüssigen Kristalle Messungen mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie gemacht werden.

B 1 Optische Messung der Ganghöhenänderung

1.1 Allgemeine Betrachtung

Es ist schon lange bekannt, daß sich die Ganghöhe cholesterischer Phasen durch die Zugabe chiraler Moleküle ändert. In neuerer Zeit wurde gefunden, daß Änderungen der Ganghöhe auch durch Zugabe aromatischer Moleküle hervorgerufen werden (1) (2)(3)(4). Der Einfluß nichtchiraler Fremdmoleküle auf die Ganghöhe wurde an Mischungen von Cholesterinchlorid (CC) und Cholesterinnonanoat (CN) untersucht. Als Gastmoleküle wurden Azobenzol, Stilben und Trinitrobenzol zugegeben. Die Konzentration von Cholesterinchlorid wurde im Bereich zwischen 23 Mol%CC und 48Mol %CC variiert. Änderungen der Ganghöhe wurden als Funktion der Fremdmolekülkonzentration und der Temperatur gemessen.

1.2. Messungen an planaren Phasen mittels Transmissionsspektroskopie

Die Proben wurden wie folgt präpariert: die Mischungen der Cholesterinderivate wurden in Diäthyläther gelöst und das Gastmolekül in geeigneter Konzentration zugegeben. Die Lösungen wurden auf flache Glasplatten pipettiert, nach Verdunsten des Äthers wurden die Glasplatten aufeinandergelegt und so definiert im Probenhalter festgeschraubt, daß durch gleichen Druck auf die Glasplatten eine möglichst konstante Schichtdicke der Probe erzeugt wurde. Infolge des Drucks orientieren sich die nematischen Ebenen der cholesterischen Phase parallel zur Glasoberfläche, d.h. die Schraubenachse ist senkrecht zur Oberfläche.

Fällt Licht parallel zur Schraubenachse in die Probe ein, so besteht zwischen der Wellenlänge der maximalen Reflexion und der Ganghöhe p folgende Beziehung

$$\lambda_m = n \cdot p \qquad \text{wobei } n=1{,}5 \text{ für Cholesterinderivate} \quad (5)$$

Die Transmissionsmessungen zur Bestimmung von p wurden mit einem Cary-17 Spektrometer durchgeführt, wobei ohne Vergleichsküvette, also gegen Luft gemessen wurde. Die Proben wurden auf $\pm$ 0,2°C thermostatiert. Das Reflexionsmaximum des Flüssigen Kristalls wurde durch das Minimum der Transmission angezeigt.

1.3 Meßergebnisse für das System Cholesterinchlorid/Cholesterinnonanoat

Zunächst wurde die Ganghöhe von undotierten Mischungen CC/CN als Funktion der Cholesterinchloridkonzentration bei zwei verschiedenen Temperaturen (T=22°C und 30°C) gemessen. Die gemessenen Kurven sind in Abb. 2 dargestellt. Die 22°C-Kurve zeigt ein Minimum der Ganghöhe p_o bei einer Chloridkonzentra-

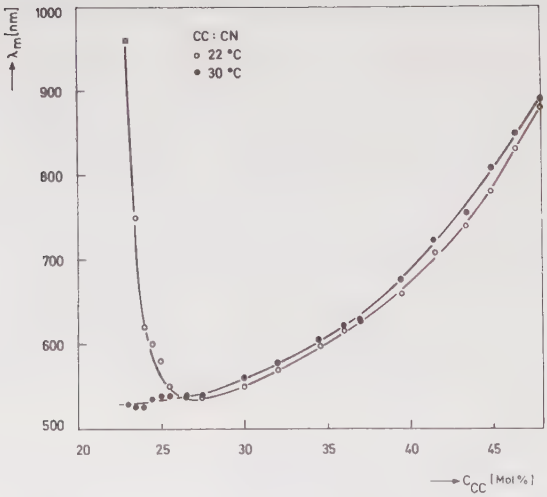

Abb.2: Abhängigkeit der Wellenlänge λ_m des Reflexionsmaximums in Cholesterinchlorid/Cholesterinnonanoat Mischungen bei T=22°C und T=30°C

tion von c^{o}_{cc} = 28 Mol%. Mit fallender Chloridkonzentration nimmt die Ganghöhe rasch zu, mit steigender Konzentration nimmt sie jedoch wesentlich langsamer zu. Bei einer Konzentration von c_{cc} = 70 Mol% und einer Temperatur von 22°C wird die Ganghöhe unendlich groß, das heißt die Mischung ist nematisch (6). Die 30°C Kurve zeigt, daß bei höheren Temperaturen bis herunter zu 20 Mol%CC kein Konzentrationsbereich auftritt, bei dem die Ganghöhe mit sinkender Chloridkonzentration zunimmt. Also zeigt die Abb. 2, daß zwei Zustände der Mischungen bei niedrigen Temperaturen zu unterscheiden sind. Diese zwei Zustände sind auch durch ein verschiedenes Vorzeichen der Temperaturabhängigkeit des Strukturparameters p gekennzeichnet. Für Chloridkonzentrationen $c_{cc} < c^{o}_{cc}$ nimmt die Ganghöhe mit zunehmender Temperatur ab, d.h. $\frac{\Delta p}{T} < 0$ (anomaler Konzentrationsbereich). Für Chloridkonzentrationen $c_{cc} > c^{o}_{cc}$ ist $\frac{\Delta p}{\Delta T} > 0$ (normaler Konzentrationsbereich). Die Abb. 3 zeigt, daß bei Mischungen mit $c_{cc} < c^{o}_{cc}$ die Ganghöhe mit steigender Temperatur exponentiell abnimmt.

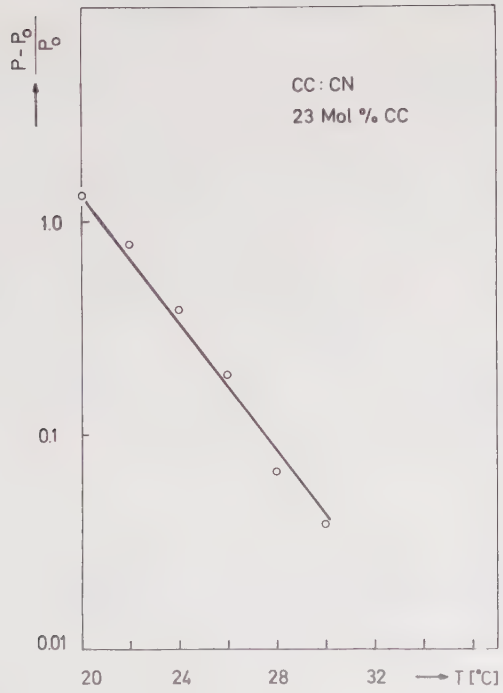

Abb.3:
Abhängigkeit der Ganghöhenänderung von der Temperatur beim System Cholesterinchlorid/ Cholesterinnonanoat mit 23 Mol% CC

Stegemeyer und Mainusch (7), die das Phasendiagramm von Mischungen von CC/CN ausführlich untersucht haben, beobachteten erstmals das Verschwinden des anomalen Temperaturverhaltens cholesterischer Mischungen bei höheren Temperaturen. Offensichtlich wird mit steigender Temperatur der anomale Zustand der cholesterischen Mischung zerstört.

Die folgenden Experimente zeigen, daß eine Aufhebung der Anomalie auch durch den Einbau verschiedener Fremdmoleküle möglich ist. Die Zugabe von cis-Azobenzol und trans-Azobenzol zu den aus Abb. 2 bekannten Mischungen führt zu charakteristischen Änderungen des Strukturparameters. Wie Abb. 4 und 5 zeigen, können abhängig von der Chloridkonzentration und der Temperatur wieder die zwei Zustände der cholesterischen Phase unterschieden werden. Bei $c_{CC} < c_{CC}^{o}$ bewirken beide Isomere eine Blauverschiebung. Auffallend ist die außerordentliche Empfindlichkeit der Ganghöhe gegenüber der Zugabe von

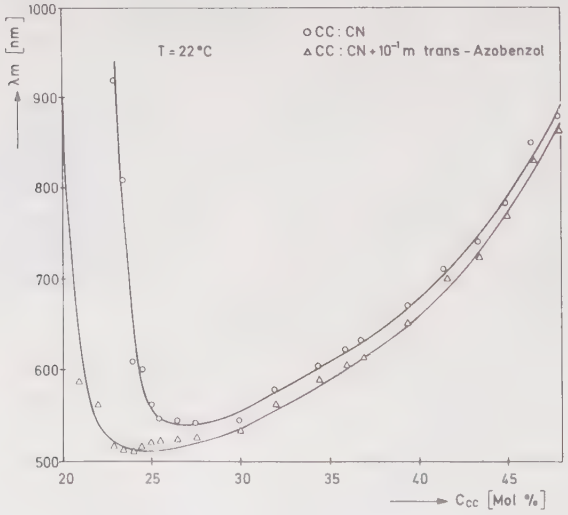

Abb. 4: Konzentrationsabhängigkeit von λ_m in reinen Mischungen und Mischungen mit 10^{-1}m trans-Azobenzol

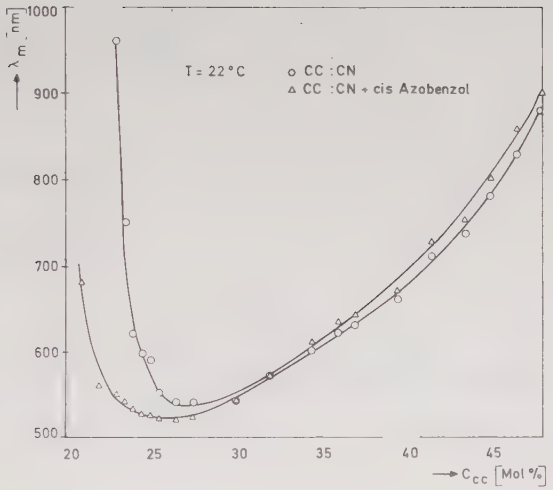

Abb.5: Konzentrationsabhängigkeit von λ_m in reinen Mischungen und Mischungen mit 10^{-1} cis-Azobenzol

nichtchiralen Fremdmolekülen. So wird eine Verringerung der Wellenlänge der maximalen Reflexion um 500 nm bereits durch eine Zugabe von 5×10^{-2} Mol pro Liter flüssigen Kristalls verursacht. Die Ganghöhe ändert sich jedoch wesentlich langsamer bei hohen Azobenzolkonzentrationen $c_{Azo} \geq 10^{-1}$m (siehe auch Abb. 6 und 7). Die Abb. 7 und 8 zeigen, daß bei höheren Azobenzolkonzentrationen ($c > 10^{-2}$m) das starke Anwachsen der Ganghöhe im anomalen Bereich unterdrückt wird. Abb. 8 zeigt außerdem, daß die anomale Rotverschiebung der Ganghöhe exponentiell mit steigender Azobenzolkonzentration abnimmt.

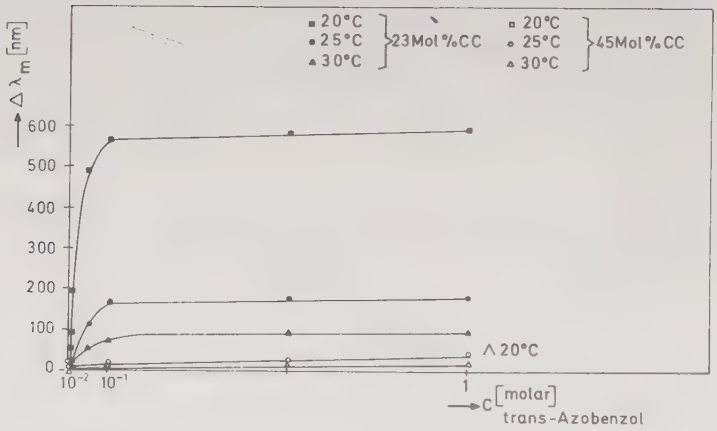

Abb.6: Änderung von λ_m als Funktion der Konzentration des Fremdmoleküls trans-Azobenzol bei zwei charakteristischen CC/CN Mischungen und Temperaturen zwischen 20 und 30°C

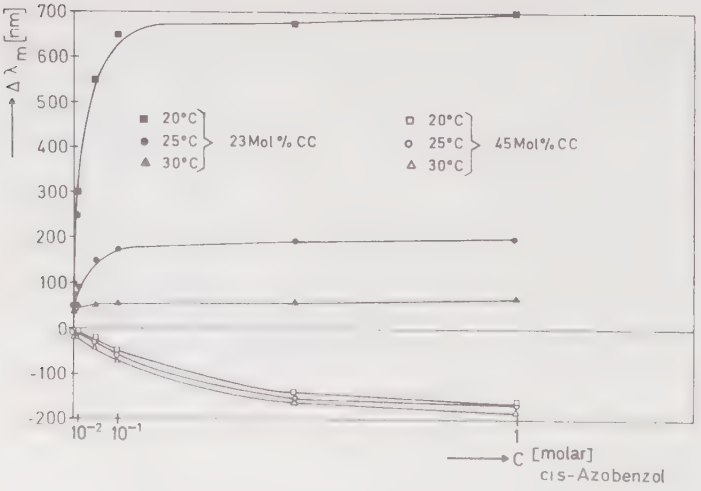

Abb.7: Änderung von λ_m als Funktion der Konzentration des Fremdmoleküls cis-Azobenzol bei zwei charakteristischen CC/CN Mischungen und Temperaturen zwischen 20 und 30°C

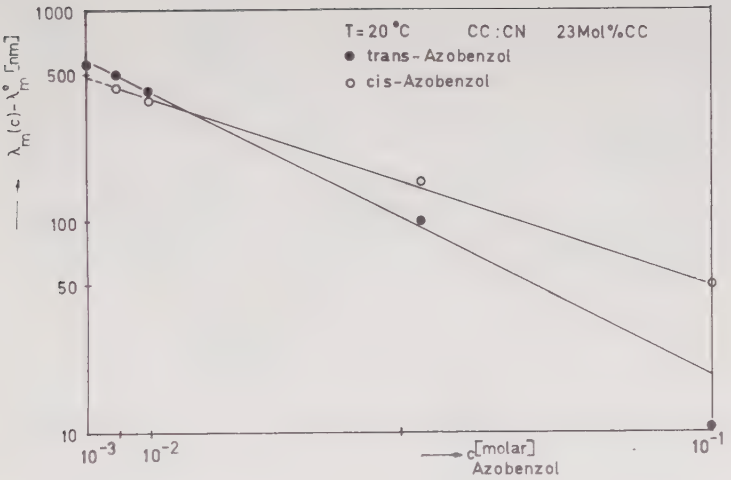

Abb.8: Konzentrationsabhängigkeit der Wirkung von cis- und trans-Azobenzol auf die Wellenlänge der maximalen Reflexion einer cholesterischen Mischung mit 23 Mol%CC. λ_m^o ist der Wert von λ_m bei einer reinen Mischung CC/CN.

Im normalen Konzentrationsbereich, d.h. bei $c_{CC} > c_{CC}^o$ bewirkt die Zugabe von Azobenzol nur relativ kleine Änderungen der Ganghöhe. Die cis- und trans-Isomere verursachen in diesem Bereich Änderungen in verschiedener Richtung (siehe Abb. 4 und 5). Die trans-Verbindungen bewirken eine Blauverschiebung, die cis-Verbindungen eine Rotverschiebung. Bei kleinen Azobenzolkonzentrationen $c_{Azo} < 10^{-1}$m ändert sich die Ganghöhe linear mit der Azobenzolkonzentration.(Abb. 6 und 7).

Weiterhin wurden Messungen mit cis- und trans-Stilben zum Vergleich herangezogen. Abb. 9 und 10 zeigen, daß auch hier

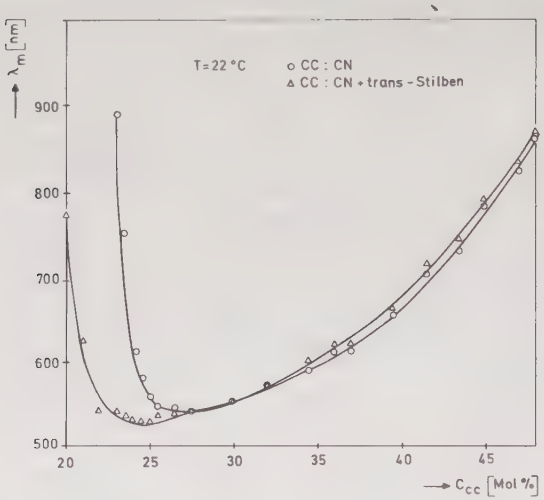

Abb.9: Konzentrationsabhängigkeit von λ_m in reinen Mischungen und Mischungen mit 10^{-1}m trans-Stilben

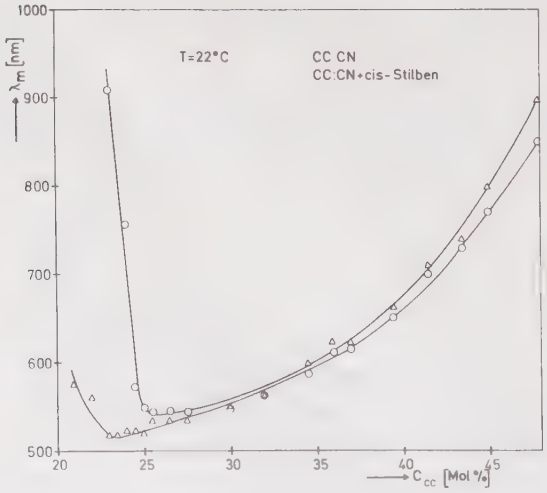

Abb.10: Konzentrationsabhängigkeit von λ_m in reinen Mischungen und Mischungen mit 10^{-1}m cis-Stilben

analog zum Azobenzol zwei Arten von cholesterischen Phasen unterschieden werden können. Bei Chloridkonzentrationen c_{CC} < 28 Mol% ruft bei einer Temperatur von 22°C die Zugabe sowohl von trans- als auch von cis-Stilben eine starke Verringerung der Ganghöhe hervor. Bei höheren Chloridkonzentrationen, d.h. im normalen Konzentrationsbereich, bewirkt die Zugabe sowohl von trans-Stilben als auch von cis-Stilben eine leichte Rotverschiebung. Hier ist also ein vom Azobenzol abweichendes Ergebnis vorhanden. Analog zum Azobenzol ändert sich im anomalen Bereich bei Zugabe geringer Mengen Stilben ($c_{Stilben} < 10^{-1}$m) die Ganghöhe wiederum exponentiell mit der Fremdmolekülkonzentration, oberhalb dieser Konzentration tritt wiederum ein Sättigungsverhalten auf. (siehe auch Abb. 11 und 12).

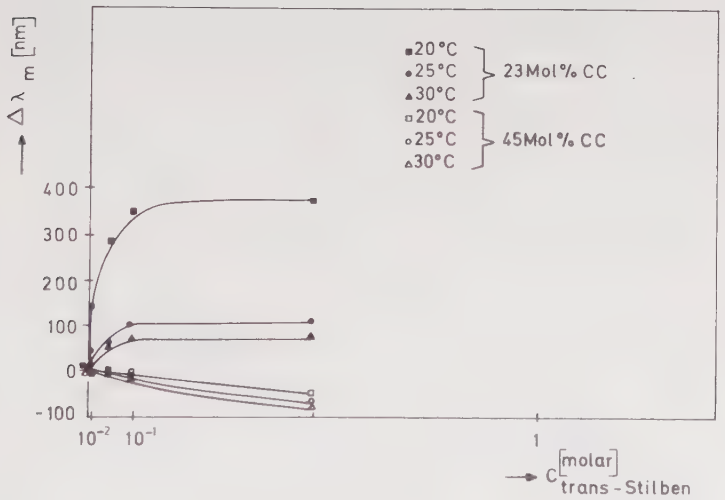

Abb.11: Änderung von λ_m als Funktion der Konzentration des Fremdmoleküls trans-Stilben bei zwei charakteristischen CC/CN Mischungen und Temperaturen zwischen 20 und 30°C

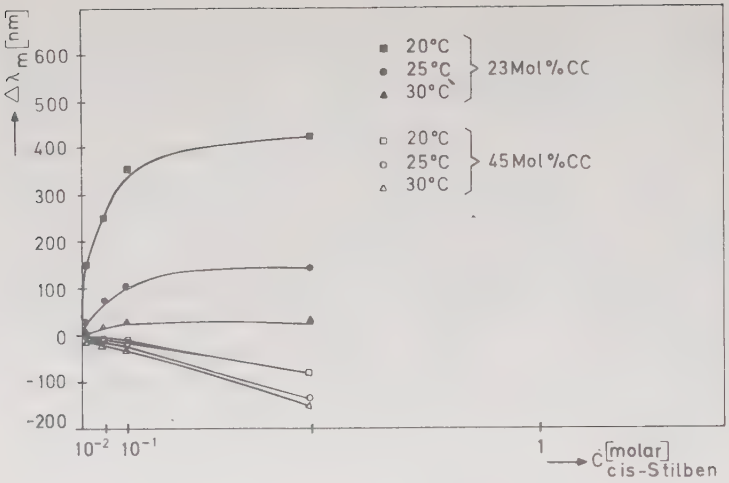

Abb. 12: Änderung von λ_m als Funktion der Konzentration des Fremdmoleküls cis-Stilben bei zwei charakteristischen CC/CN Mischungen und Temperaturen zwischen 20 und 30°C

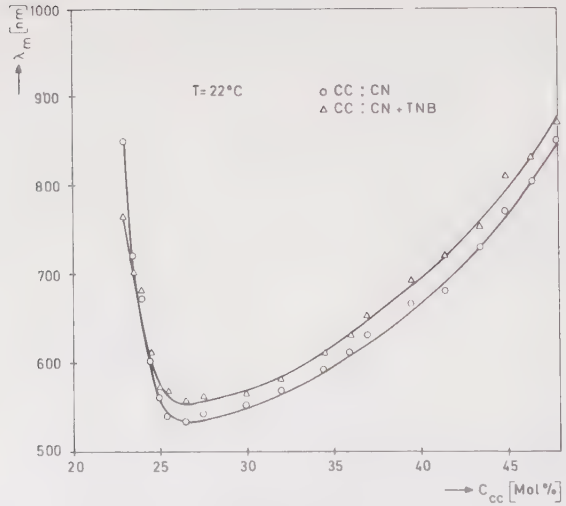

Abb. 13: Konzentrationsabhängigkeit von λ_m in reinen Mischungen und Mischungen mit 10^{-2} m Trinitrobenzol

In Abb.13 ist der Einfluß von Trinitrobenzol - Fremdmolekülen auf die Ganghöhe der cholesterischen Mischungen CC/CN dargestellt. Da bei diesen Experimenten die Fremdmolekülkonzentration um einen Faktor 10 niedriger war als bei den vorangegangenen, können diese Ergebnisse nicht unmittelbar mit denen des Azobenzols und Stilbens verglichen werden. Eine Blauverschiebung der Ganghöhe tritt bei Chloridkonzentrationen $c_{CC} < 24$ Mol%, d.h. im anomalen Bereich, auf, bei größeren CC-Konzentrationen, d.h. im normalen Bereich, wird eine gleichmäßige Rotverschiebung beobachtet. Im normalen Konzentrationsbereich und bei geringen Trinitrobenzolkonzentrationen $c_{TNB} < 10^{-2}$m hängt die Ganghöhenänderung durch TNB-Zugabe linear von der Molekülkonzentration c_{TNB} ab, bei TNB-Konzentrationen $c_{TNB} > 10^{-2}$m strebt die Ganghöhenänderung einen konstanten Wert an. Abb.14 zeigt die Ganghöhen-

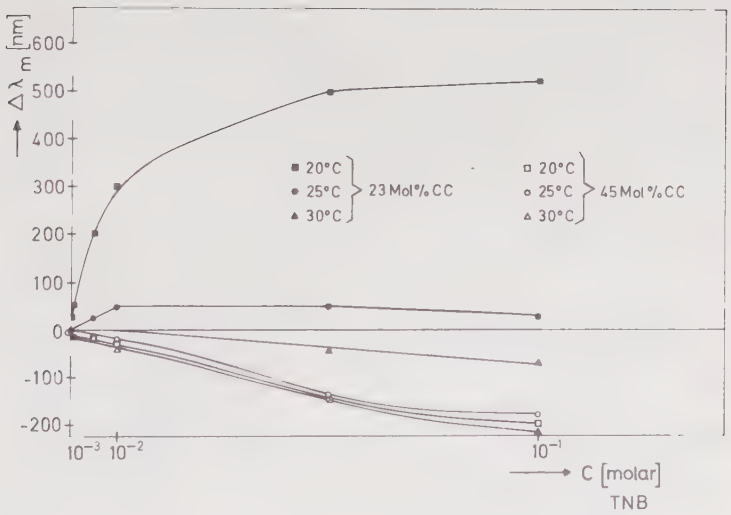

Abb.14: Änderung von λ_m als Funktion der Konzentration des Fremdmoleküls Trinitrobenzol bei zwei charakteristischen CC/CN Mischungen und Temperaturen zwischen 20 und 30°C

änderung beim Einbau von TNB-Molekülen in Abhängigkeit von der Fremdmolekülkonzentration bei verschiedenen Temperaturen. Im anomalen Konzentrationsbereich geht bei T = 30°C die Blauverschiebung in eine leichte Rotverschiebung über.

Das Verhalten der cholesterischen Mischung CC/CN im anomalen Bereich zwischen 23 Mol% CC und 28 Mol% CC beim Einbau von cis-trans-Isomeren des Azobenzols wurde zwischen 20 und 30°C genauer untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 15 dargestellt. Bei allen Konzentrationen zwischen 23 und 28 Mol% nimmt die Ganghöhe exponentiell mit steigender Temperatur ab. Bei c_{CC} = 28 Mol % wechselt die Ganghöhenänderung ihr Vorzeichen, das cholesterische System befindet sich nun in dem relativ unempfindlichen normalen Zustand. Dieser Vorzeichenwechsel fällt mit der CC-Konzentration c^{o}_{CC} zusammen.

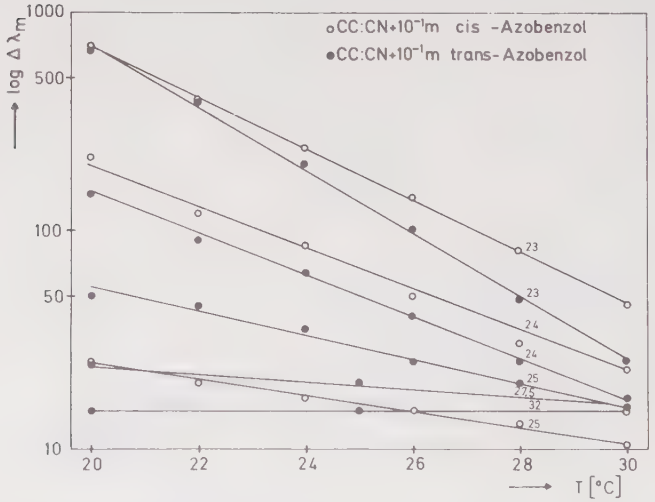

Abb.15: Temperaturabhängigkeit der Änderung von λ_m durch Zugabe von Fremdmolekülen bei verschiedenen Cholesterinchloridkonzentrationen in CC/CN Mischungen

Weitere Versuche ergaben, daß im Bereich $c_{CC} < c_{CC}^{o}$ der Einbau verschiedener Fremdmoleküle, wie Naphthalin, Pyren u.A. stets eine Blauverschiebung hervorruft,während diese Moleküle im normalen Bereich ($c_{CC} > c_{CC}^{o}$) keine sichtbare Ganghöhenverschiebung (<20 nm) bewirken.

1.4 Theoretische Deutung der Meßergebnisse für den anomalen Bereich

Der oben beschriebene anomale Anstieg der Ganghöhe mit abnehmender Chloridkonzentration bei niedrigen Temperaturen legt die Vermutung nahe, daß die cholesterischen Phasen eine Vorumwandlung in die smektische Phase machen. Das starke Anwachsen der Ganghöhe mit abnehmender Chloridkonzentration bei Werten von $c_{CC} < c_{CC}^{o}$ ist danach mit dem Entstehen kleiner smektischer Bereiche in der cholesterischen Phase zu erklären. Es läßt sich zeigen, daß diese smektischen Bereiche, die in die cholesterische Phase eingebettet sind, zu einer Vergrößerung der Ganghöhe führen:
Die cholesterische Phase kann man sich aufgebaut denken aus zweidimensionalen nematischen Schichten, deren Moleküle in aufeinanderfolgenden Schichten gegeneinander um einen Winkel $\langle\theta\rangle$ verschoben sind. Der mittlere Verdrillungswinkel $\langle\theta\rangle$ ist nach der Theorie von Keating auf die Anharmonizität der Kräfte, die der relativen Verdrillung der aufeinanderliegenden Moleküle entgegenwirkt, zurückzuführen (8). Entsprechend diesem dynamischen Modell ist der Winkel $\langle\theta\rangle$ der Temperatur T proportional und dem Drehmoment I_o (bezüglich einer Drehung um eine Achse senkrecht zur langen Molekülachse) umgekehrt proportional. Es gilt:

$$\langle\theta\rangle = \frac{A\ T}{I_o} \qquad (2)$$

Man betrachte eine Schicht smektisch angeordneter Moleküle der Länge L und mit dem Durchmesser d_o, die m Moleküle enthält. In diesen Schichten sind die Moleküle parallel und liegen Kopf an Kopf nebeneinander. Nimmt man an, daß die Schicht quadratisch ist und eine Seitenlänge von $\sqrt{m}\ d_o$ hat,

so ist ihr Drehmoment bezüglich einer Drehung um eine Achse senkrecht zur langen Achse des Moleküls gegeben durch

$$I = m I_o (1 + m d_o^2/L^2) \quad (3)$$

Für wenige Teilchen, d.h. kleine $m (m \ll L^2/d_o^2)$ ist $I = I_o m$. (4)

Zur Vereinfachung der folgenden Betrachtung soll der Zustand der Vorumwandlung smektische Gebiete gleicher Größe aufweisen. Der mittlere Verdrillungswinkel $\langle\theta_D\rangle$ zwischen den Molekülen zweier nematischer Schichten, die sich im Abstand D voneinander befinden, ist dann gegeben durch

$$\langle\theta_D\rangle = n_f \langle\theta_o\rangle + N_m \langle\theta\rangle \quad (5)$$

wo n_f = mittlere Anzahl freier Moleküle

N_m = mittlere Anzahl von smektischen Gruppen innerhalb des Abstandes D.

Für D gilt:

$$D = n_f d_o + N_m \sqrt{m}\, d_o \quad (6)$$

Falls die Anzahl der freien Moleküle groß gegen die in smektischen Gruppen ist, d.h. $n_f \gg N_m$ erhält man aus der obigen Gleichung für die relative Änderung der Ganghöhe:

$$P - P_o = N_m \sqrt{m} / n_f \quad (7)$$

Diese Beziehung besagt, daß die Ganghöhe mit steigender Zahl der smektischen Gruppen größer wird oder auch mit zunehmender Größe der smektischen Gruppen anwächst. Bezüglich der Abhängigkeit der Ganghöhe von der Temperatur und der Zugabe an Fremdmolekülen führt dieses einfache Modell zu folgenden Schlüssen:

a) Temperaturbedingte Änderung der Ganghöhe:

Die von Frenkel entwickelte Theorie der Fluktuation in Heterophasen liefert einfache Beziehungen für die Anzahl von Keimen (hier smektische Molekülgruppen) mit m Molekülen in

metastabilen unterkühlten Zuständen (hier cholesterische Phase) (9). Unter Vernachlässigung der Oberflächenenergie der Keime gegenüber der latenten Wärme des Überganges λ, ergibt sich für die Anzahl der smektischen Keime N_m mit m Molekülen die folgende angenäherte Gleichung:

$$N_m \simeq n_f \exp\left\{\lambda m \, (T - T_o) \, / \, kT_o^2\right\} \qquad (8)$$

Diese Gleichung gilt in Bereichen mit Temperaturen, die sich nahe von T_o, der Temperatur des smektisch-cholesterischen Übergangs, befinden. Im unterkühlten Zustand mit $T < T_o$ ist $\lambda < 0$. Die Anzahl der Keime mit m Molekülen nimmt exponentiell mit abnehmender Temperatur zu.

Da N_m mit $(P - P_o) / P_o$ durch Gleichung (7) verknüpft ist, folgt aus Gleichung (8), daß die Ganghöhe exponentiell mit abnehmender Temperatur zunimmt. Dies stimmt mit der in Abb.3 dargestellten Messung gut überein. Aus der Steigung der in dieser Abbildung dargestellten Geraden und mit Hilfe der Gleichung (8) kann die Anzahl der Moleküle in einem smektischen Keim abgeschätzt werden. Für einen Wert des cholesterisch-smektischen Übergang von $\lambda = 0.5$ cal Mol^{-1} folgt $m \simeq 100$.

b) Ganghöhenänderung durch den Einbau von Fremdmolekülen
Im Bereich der Vorumwandlung haben Fremdmoleküle einen besonders großen Einfluß auf die Ganghöhe (siehe Abb.4,5,9, 10,13). Dieser Effekt läßt sich ebenfalls mit der Bildung von smektischen Keimen im cholesterischen Bereich erklären. Nach dem Raoult'schen Gesetz wird die Umwandlungstemperatur T_o des cholesterischen Zustands zum smektischen Zustand durch die Zugabe von Fremdmolekülen erniedrigt.
Es gilt:

$$\Delta T = T_o - T = \frac{C \, T_o^2}{q} \qquad (9)$$

wobei q = Lösungswärme
c = Fremdmolekülkonzentration

Nach Gleichung (8) gilt:

$$N_m \alpha \exp\left\{ \text{const.} \ (T - T_o)/ T_o^2 \right\} \tag{10}$$

Daraus folgt: $N_m \alpha \exp\left\{ (-c/q)(\text{const.}) \right\}$ (11)

Da $N_m \alpha (P - P_o)/P_o$ ist, folgt daraus:

$$P - P_o \alpha e^{(-c/q)\ \text{const.}} \tag{12}$$

Danach nimmt die starke Rotverschiebung der Ganghöhe exponentiell mit der Fremdmolekülkonzentration c ab. Die Voraussage dieses Modells wird durch die Experimente bestätigt (siehe Abb. 8).

1.5 Theoretische Deutung der experimentellen Ergebnisse im normalen Bereich

Die Ergebnisse im normalen Bereich lassen sich mit der Goossen'schen Theorie der cholesterischen Phasen deuten (10). Diese Theorie besagt, daß bei Zugabe chiraler Moleküle in nematischen oder cholesterischen Phasen der induzierte Verdrillungswinkel eine lineare Funktion der Konzentration ist. Es ist anzunehmen, daß diese Theorie auch für Änderungen der Ganghöhe durch nicht-chirale Moleküle gilt. Es sei

c die Konzentration der zugefügten Moleküle und
$<\theta_o>$ der spezifische Drehwinkel der reinen Substanz
$<\theta_i(c)>$ sei die Änderung des spezifischen Drehwinkels durch Zugabe eines Stoffes mit der Konzentration c,

dann ist der Drehwinkel bei der Konzentration c gegeben durch:

$$<\theta(c)> = <\theta_o> + <\theta_i(c)> \tag{13}$$

Die Ganghöhe des Systems ist:

$$p = a / <\theta> \tag{14}$$

Nach der Theorie von Goossens sollte dann gelten:

$$\langle\theta_i(c)\rangle \alpha\ B \cdot c \tag{15}$$

$$\langle\theta\rangle = \theta_o + B\ c \tag{16}$$

Für die Ganghöhe ergibt sich somit:

$$p(c) = \frac{A}{\langle\theta\rangle} = \frac{A}{\langle\theta_o\rangle + B \cdot c} \tag{17}$$

Für $\langle\theta_i\rangle \ll \langle\theta_o\rangle$ gilt dann:

$$p(c) \approx \frac{A}{\langle\theta_o\rangle}\left(1 - \frac{B \cdot c}{\langle\theta_o\rangle}\right) \tag{18}$$

d.h. mit $\langle\theta_i\rangle$ hängt auch p linear von c ab, solange $\langle\theta_i\rangle \ll \langle\theta_o\rangle$ bleibt.

Die lineare Abhängigkeit der Ganghöhenänderung von der Konzentration konnte für kleine Fremdmolekülkonzentrationen im Experiment bei Temperaturen zwischen 20°C und 30°C und einer Chloridkonzentration von 45 Mol% gut bestätigt werden (siehe Abb.6,7,11,12,14). Bei Fremdmolekülkonzentrationen größer 10^{-1}m ist diese Abhängigkeit aufgehoben. Es tritt eine Sättigung ein, die Ganghöhe ändert sich nur noch geringfügig.

C 1 Induzierter Zirkulardichroismus

1.1 Zirkulardichroismus in cholesterischen Phasen

Ein wesentliches Ergebnis der Messungen der Ganghöhenänderung war, daß auch nichtchirale Moleküle eine starke Änderung der Ganghöhe hervorrufen können. Insbesondere wurde gezeigt, daß im normalen Bereich der cholesterischen Phase zwei Isomere eines Moleküls die Ganghöhe in verschiedenen Richtungen ändern können. Diese Änderung hängt von der Art des gelösten Moleküls ab. Offensichtlich ist die Ursache für die Ganghöhenverschiebung im normalen Bereich eine spezifische Wechselwirkung zwischen den gelösten unchiralen Molekülen und den Matrix-Molekülen. Besonders auffällig war, daß z.B. das Nitrobenzol einen größeren Effekt zeigt als Cholesterinderivate. Dies ist in Abb. 16 deutlich zu erkennen.

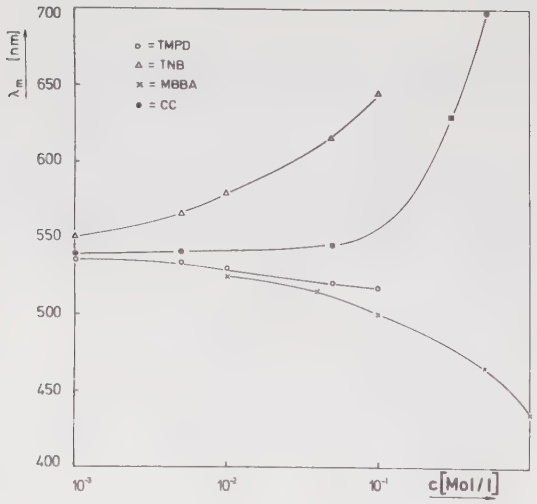

Abb.16: Abhängigkeit von λ_m für eine Mischung mit 26 Mol%CC und 74 Mol%CN von der Konzentration der Fremdmoleküle.

Eine spezifische Wechselwirkung zwischen Fremdmolekülen und Matrix-Molekülen könnte sich in einer induzierten Chiralität des unchiralen gelösten Moleküls äußern. Dann sollte dieses Molekül einen Zirkulardichroismus oder eine Rotationsdispersion im Bereich seiner Absorptionsbanden zeigen. Zuerst beobachteten Saeva und Wysocki (11), daß im Bereich der Absorptionsbanden nicht-chiraler Moleküle ein sehr starker Zirkulardichroismus auftritt, falls diese in eine cholesterische Phase eingebettet werden. Die Autoren führten den Effekt darauf zurück, daß in den gelösten Molekülen eine induzierte Chiralität auftritt. Im folgenden wird jedoch gezeigt, daß diese Chiralität strukturbedingt ist.

1.2 Experimente

Die Messungen des Zirkulardichroismus wurden mit einem Cary Model 60 durchgeführt. Benutzt wurden Mischungen aus Cholesterinnonanoat und Cholesterinchlorid verschiedener Mischungsverhältnisse. Es wurden verschiedene Fremdmoleküle beigegeben. Die Proben wurden wie folgt hergestellt: auf zwei ebene Quarzplatten wurde die in Diäthyläther gelöste Substanz aufpipettiert und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine Abstandsfolie von 20 µm Dicke dazwischengelegt, um eine reproduzierbare Schichtdicke zu erhalten. Durch Druck wurde eine planare Struktur erzeugt; die Proben wurden so im Spektrometer orientiert, daß das Meßlicht parallel zur Helixachse einfiel.

1.3 Meßergebnisse

Einige Beispiele sind in Abb.17 bis 19 wiedergegeben. Die Abb.17 unten zeigt das Spektrum von 2×10^{-1}m Anthrazen in einer Mischung CC/CN 1:1 bei T=35°C; Abb.17 oben das Absorptionsspektrum des Anthrazen. Diese Mischung hat eine Ganghöhe von 600 nm. Abb.18 zeigt das Ergebnis für eine $3{,}5 \times 10^{-3}$m Tetrazen-Lösung in CC/CN 1:1 bei T=35°C. In Abb. 19 ist die Messung für 10^{-2}m Coronen in CC/CN 1:3,5 (das entspricht einer Ganghöhe von etwa 350 nm) dargestellt.

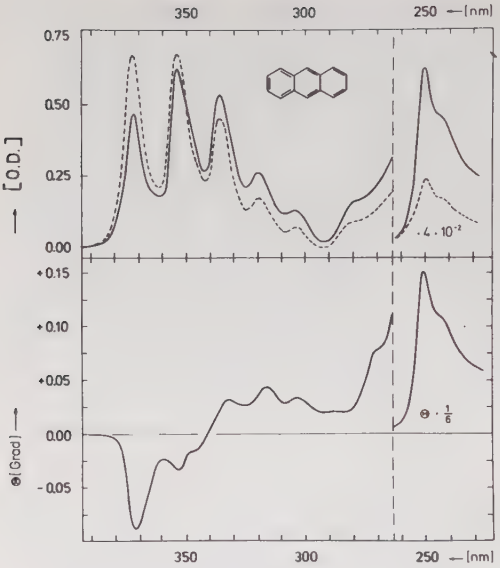

Abb.17:

oben: Absorptions-polarisations-spektrum von Anthrazen

unten: Zirkulardichroismus-Spektrum von Anthrazen in einer CC/CN Mischung 1:1

—— P ∥ F

- - - P ⊥ F

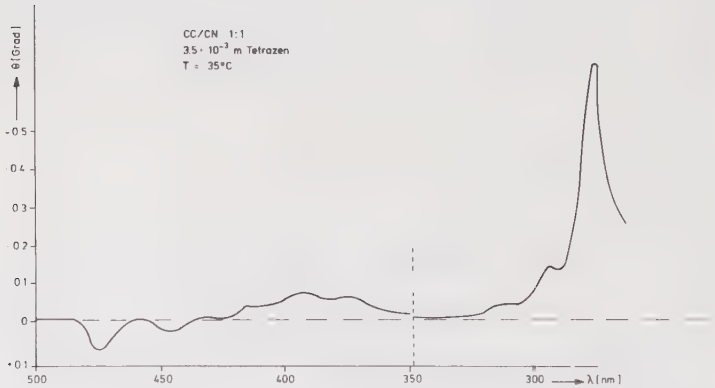

Abb.18: Zirkulardichroismus-Spektrum von Tetrazen in einer 1:1 Mischung CC/CN

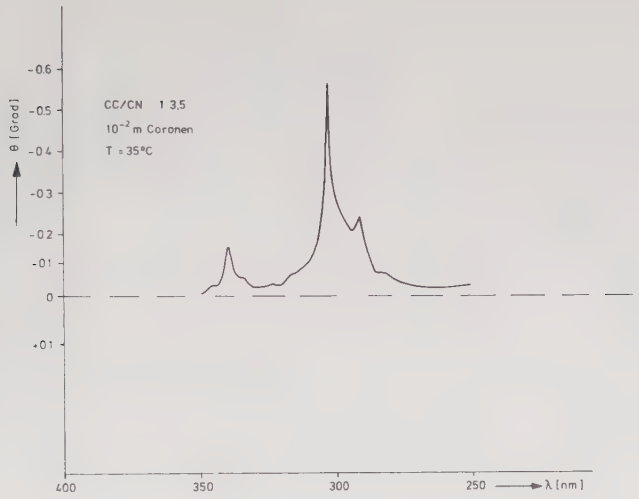

Abb. 19: Zirkulardichroismus-Spektrum von Coronen in einer 1:3,5 Mischung CC:CN

Diese Beispiele zeigen zunächst, daß die beobachteten Elliptizitäten um einen Faktor 100 größer sind als die Elliptizitäten optisch aktiver Moleküle in isotropen Lösungsmitteln. Außerdem zeigen diese Beispiele, daß das Vorzeichen des Zirkulardichroismus von der Orientierung des Übergangsmomentes im molekülfesten Achsensystem abhängt.

Abb.20 zeigt oben ein Absorptions-Polarisationsspektrum von Pyren-2-Carbonmethylester, das mit einem Spektrometer Cary 14 aufgenommen wurde (12). Die Moleküle wurden in einer durch ein elektrisches Feld F geordneten nematischen Mischung von Cholesterinchlorid und Cholesterinlaurat im Gewichtsverhältnis 1,85:1 gelöst. Mit den Polarisatoren P parallel und senkrecht zum elektrischen Feld F wurde das Spektrum aufgezeichnet. Der untere Teil der Abb. 22 zeigt das Zirkulardichroismus-Spektrum von Pyren-2-Carbonmethylester in einer choleste-

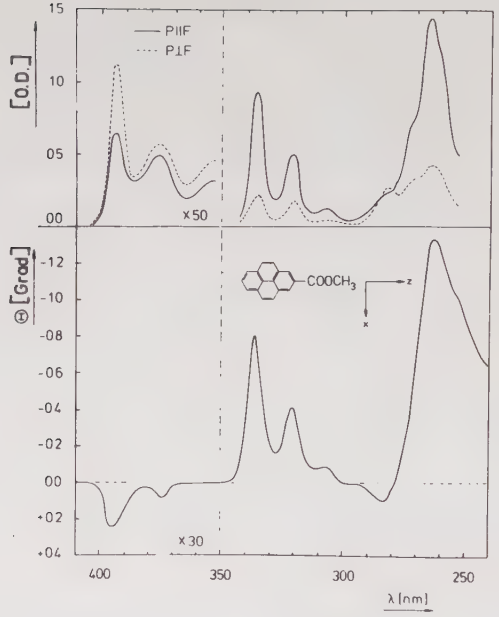

Abb.20:

oben: Absorptionspolarisationsspektrum von Pyren-2-Carbonmethylester (PCME)

unten: Zirkulardichroismus-Spektrum von PCME in einer CC/CN' Mischung mit 44,5 Mol%CC

rischen Mischung von CC/CN mit 44,5 Mol%CC. Das Molekül orientiert sich mit seiner langen Achse parallel zur langen Achse der Moleküle der Matrix oder auch parallel zum elektrischen Feld F. Aus dem Absorptionsspektrum läßt sich ablesen, daß die Absorptionsbanden der O-O-Übergänge bei 395 nm und 282 nm senkrecht zur langen Molekülachse z polarisiert sind. Die Banden mit einem O-O-Übergang bei 336 nm und 363 nm sind parallel zur z-Achse polarisiert. Der untere Teil der Abb. 20 zeigt, daß Absorptionsbanden, die parallel zur langen Molekülachse polarisiert sind, eine negative Elliptizität θ besitzen. θ ist positiv, wenn die Absorptionsbande in Richtung der kurzen Molekülachse polarisiert ist. Dieses Verhalten für das Vorzeichen des Zirkulardichroismus wurde bei allen untersuchten Molekülen beobachtet. Das

Vorzeichen der Elliptizität ändert sich ebenfalls mit dem Übergang einer Rechtsschraube in eine Linksschraube.

1.4 Theorie des Zirkulardichroismus

Der extrem starke Zirkulardichroismus spricht gegen eine induzierte optische Aktivität. Es ist zu vermuten, daß ein strukturbedingter Zirkulardichroismus vorliegt. Wie im Folgenden gezeigt werden soll, läßt sich dieser strukturbedingte Zirkulardichroismus mit Hilfe der Theorie von de Vries (13) quantitativ erklären.

Cholesterische Flüssige Kristalle kann man sich wie folgt aufgebaut denken: zweidimensionale nematische Schichten sind so angeordnet, daß ihre optischen Achsen sich schichtweise drehen. In diesen nematischen Schichten ordnen sich die Fremdmoleküle so an, daß ihre langen Molekülachsen parallel zu den lokalen optischen Achsen der nematischen Schichten sind.
Jede in Richtung der Helixachse einfallende linear polarisierte ebene Welle wird in zwei elliptisch polarisierte Komponenten aufgespalten, die sich in entgegengesetzter Richtung mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten drehen. Die kleine Halbachse der einen Welle fällt mit der großen Halbachse der anderen Welle zusammen. Die Achsen sind parallel bzw. senkrecht zu den lokalen optischen Achsen der nematischen Schichten.
Man betrachtet ein längliches Gastmolekül mit einem optischen Übergang, der parallel zu seiner langen Achse polarisiert ist. Dieser Übergang bewirkt die Absorption des Meßlichts. In jeder Schicht ist diese lange Achse bevorzugt parallel zur optischen Achse L angeordnet, d.h. das Übergangsmoment ist parallel zu L. Daher wird ein solches Molekül mehr Energie von derjenigen elliptisch polarisierten Komponente absorbieren, deren große Achse parallel zu L schwingt. Die einfallende linear polarisierte Welle verläßt also die cholesterische Lösung als elliptisch polarisierte Welle. Die Ellipti-

zität $\theta = \frac{b}{a}$ (b kleine Halbachse; a große Halbachse) der austretenden Welle hängt von der Differenz der molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ der beiden elliptischen Komponenten ab.

Für eine quantitative Betrachtung übernehmen wir das von de Vries eingeführte rechthändige Koordinatensystem u,v,w, das so gelegt wird, daß w mit der Helixachse zusammenfällt. Die u-Achse ist parallel zur lokalen optischen Achse der nematischen Schichten, d.h. parallel zur Längsachse der gelösten Moleküle. Der Tensor des Brechungsindex ist diagonal zum u,v,w Achsensystem, n_1 sei der Brechungsindex bezüglich der Achse u $\parallel$ L, und $n_2 = n_3$ ($n_2 < n_1$) sei der Index in den Richtungen senkrecht zu u. Die Achsen der Indikatrix sind parallel zu u und v und laufen in derselben Richtung um wie die L-Achse.

Je nach dem Verhältnis der Wellenlänge des Meßlichts zur Ganghöhe der cholesterischen Phase lassen sich zwei Extremfälle betrachten:

1)

Es sei $\lambda^* = \lambda \,|\, \lambda_{max}$ reduzierte Wellenlänge (19)

$$\alpha = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$$ relative Doppelbrechung (20)

Dann gilt folgendes für eine reduzierte Wellenlänge $\lambda^* \gg \alpha$. In erster Näherung sind die beiden elliptisch-polarisierten Wellen, die in der cholesterischen Matrix auftreten, durch folgende Gleichungen zu beschreiben:

$$E_u^+ = A^+(1+k) \cos \Delta^+ \quad (21)$$

$$E_v^+ = A^+ \sin \Delta^+ \quad (22)$$

$$\text{mit } \Delta^+ = \omega t - (2\pi n/\lambda)(1+\lambda) w \quad (23)$$

$$E_u^- = A^- \cos \Delta^- \quad (24)$$

$$E_w^- = -A^-(1+k) \sin \Delta^- \quad (25)$$

$$\text{mit } \Delta^- = \omega t - (2\pi n/\lambda)(1-\lambda) w \quad (26)$$

$$\text{wobei } k = \alpha/2\lambda^* \quad (27)$$

Der elektrische Vektor E^+ rotiert in Richtung der Schraube, der Vektor E^- entgegengesetzt dazu. Für die dazugehörigen Amplituden gelten folgende Beziehungen:

a) für eine einfallende Welle, die in Schraubenrichtung dreht:

$$A^+ = \frac{2 + k}{2(1+k)} E_o \tag{28}$$

$$A^- = \frac{k}{2(1+k)} E_o \tag{29}$$

b) für eine einfallende Welle, die entgegengesetzt zur Schraube dreht:

$$A^+ = - \frac{k}{2(1+k)} E_o \tag{30}$$

$$A^- = \frac{2 + k}{2(1+k)} E_o \tag{31}$$

Bei unseren Versuchen liegt k im Bereich zwischen 0.05 und 0.2, so daß die Welle, die entgegengesetzt zur Helix rotiert, vernachlässigt werden kann.
Bei der benutzten experimentellen Anordnung wird θ dargestellt durch

$$\tan \theta = I_R - I_L / \left\{ I_R + I_L + 2 (I_R / I_L)^{1/2} \right\} \tag{32}$$

wobei I_R = durchgelassene Intensität des rechtszirkular polarisierten Lichts

I_L = durchgelassene Intensität des linkszirkular polarisierten Lichts.

Die durchgelassene Intensität wird durch das Beer'sche Gesetz wiedergegeben:

$$I = I_o \times 10^{-\varepsilon \, cd} \tag{33}$$

wo ε = Extinktionskoeffizient

d = Schichtdicke

c = molare Konzentration

Um dieses Gesetz anwenden zu können, muß der Mittelwert des molaren Extinktionskoeffizienten in Richtung der u-Achse und v-Achse berechnet werden, indem über alle Richtungen der Molekülachsen gemittelt wird. Die Komponenten der Extinktionskoeffizienten in Richtung der u bzw. v-Achse können mit Hilfe der Saupe-Ordnungs-Matrix angegeben werden (14):

$$\varepsilon_u = \bar{\varepsilon} + 2/3\ (\varepsilon_x S_{xx} + \varepsilon_y S_{yy} + \varepsilon_z S_{zz})$$
$$\varepsilon_v = \bar{\varepsilon} - 1/3(\varepsilon_x S_{xx} + \varepsilon_y S_{yy} + \varepsilon_z S_{zz}) \qquad (34)$$

wo $\bar{\varepsilon} = 1/3(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)$ mittlerer molarer Extinktionskoeffizient.

Einsetzen der Gleichungen (23),(26) und (34) in Gleichung (32) ergibt:

$$\tan\theta = \pm \frac{1}{2}\, k \tanh\left\{\frac{2,3}{2}\ (\varepsilon_u - \varepsilon_v)cd\right\} \qquad (35)$$

positives Vorzeichen für eine Rechtsschraube,
negatives Vorzeichen für eine Linksschraube.

Diese Beziehung zeigt, daß das Vorzeichen des Zirkulardichroismus davon abhängt, ob der Übergang parallel oder senkrecht zur langen Molekülachse polarisiert ist.

2) $\lambda^* \ll a$

Wenn die Ganghöhe der cholesterischen Phase sehr groß ist, gelten für die Wellen folgende Beziehungen:

$$E_u^+ = A^+ \cos\delta^+ \qquad (36)$$

$$E_v^+ = m\, A^+ \sin\delta^+ \qquad (37)$$

wo $\delta^+ = \omega t - (2\pi n/\lambda)(1+\alpha/2)\ w$ (38)

$$E_u^- = mA^- \cos\delta^- \qquad (39)$$

$$E_v^- = -\ A \sin\delta^- \qquad (40)$$

$$\text{wo } \delta^{-} = \omega t - (2\pi n/\lambda)(1-\alpha/2)w \tag{41}$$

$$\text{mit } m = \lambda^{*}/\alpha \tag{42}$$

Für die Amplituden ergibt sich:

$$A^{+} = \frac{1 + m}{1 + m^2} E_o \tag{43}$$

$$A^{-} = \frac{1 - m}{1 + m^2} E_o \tag{44}$$

Die Elliptizität ist dann gegeben durch:

$$\tan \theta = \pm m \tanh \left\{ \frac{2,3}{2} (\varepsilon_u - \varepsilon_v) cd \right\} \tag{45}$$

positives Vorzeichen für rechtshändige Schraube,
negatives Vorzeichen für linkshändige Schraube.

1.5 Vergleich von Theorie und Experiment

Mittels Gleichung (35) kann der Zirkulardichroismus von PCME in einer Mischung mit bekannter Ganghöhe berechnet werden, falls die mittleren Orientierungsparameter des gelösten Moleküls in der cholesterischen Phase ebenfalls bekannt sind. Bei dieser Mischung ist p=350 nm und somit $\lambda^{*} \gg \alpha$ im gesamten Bereich des Spektrums. Die Saupe'schen Ordnungsparameter in einer kompensierten nematischen Mischung wie in Abb. 20 oben können leicht aus den Absorptions-Polarisations-Spektren berechnet werden. Es ergab sich:

$$S_{xx} = -0,163 \qquad S_{yy} = -0,36 \qquad S_{zz} = +0,52$$

Unter der Annahme, daß die Ordnungsparameter nicht stark von der Zusammensetzung der cholesterischen Mischung abhängen, können die molaren Extinktionskoeffizienten ε_u und ε_v mittels der Ordnungsparameter für das in Abb.22 unten dargestellte System berechnet werden. Die O-O-Absorptionsbanden von PCME haben folgende molare Extinktionskoeffizienten:

ε_z (263 nm) = 290 000

ε_x (282 nm) = 75 000

ε_z (336 nm) = 177 000

ε_x (395 nm) = 7200

(ε in den Einheiten 1 mol^{-1} cm^{-1})

Hieraus ergeben sich folgende Werte für die Elliptizität:

$\theta_{263} = -1,6$ $\theta_{282} = 0,20$ $\theta_{336} = -1,0$ $\theta_{395} = 0,01$

(θ in Grad)

Zur Berechnung wurden folgende Werte benutzt:

$c = 5 \times 10^{-3}$ Mol/1 $\alpha = 0,03$ [15] $d = 20$ µm

Die dazugehörigen experimentellen Werte sind:

$\theta_{263} = -1,4$ $\theta_{282} = 0,10$ $\theta_{336} = -0,8$ $\theta_{395} = 0,006$

(θ in Grad)

Die Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Werten ist zufriedenstellend.

Abschließend möchte ich Herrn Dr.Th.Funck und Herrn Dr.E.Grell für ihre Hilfe bei den Messungen danken.

D 1 Röntgenstrukturuntersuchungen am System Cholesterinchlorid/Cholesterinnonanoat

1.1 Theorie der Röntgenbeugung

Zu den wesentlichen Grundlagen der Theorie gehören die von Fraunhofer gefundenen Gesetze für die Fraunhofer'sche Beugungsanordnung. Die Fraunhofer'sche Beugung ist dadurch charakterisiert, daß in einem Abstand r beobachtet wird, der groß ist verglichen mit der linearen Ausdehnung der zu analysierenden Struktur . Die mittlere (zeitliche) Intensität J_c der kohärenten gestreuten Strahlung am Punkt P ist:

$$J_c = |f_e|^2 f_\delta^2 \frac{J_p}{r_o^2} J(b) \tag{46}$$

$$\text{wo } J(b) = R(b) \cdot R^*(b) \tag{47}$$

$$\text{und } R(b) = \int \rho(x) \exp(-2\pi i(b \cdot x)) dv_x \tag{48}$$

f_e^2 und f_δ^2 sowie J_p/r_o^2 hängen von der experimentellen Anordnung ab und sind unabhängig von der Dichteverteilung der gestreuten Materie. Die Intensitätsfunktion R(b) $R^*(b)$ ist eine Funktion der Dichtefunktion $\rho(x)$. Das Integral R(b) ist ein dreidimensionales Fourier-Integral. Die Funktion R hängt vom Vektor b ab, der einen Raum definiert, der reziprok zu dem Raum ist, der durch den Vektor x definiert wird. Der durch den Vektor b definierte Raum wird deshalb reziproker oder Fourier-Raum genannt.

Bei der Röntgenstreuung trägt nur die Verteilungsfunktion der Dichte $\rho(x)$ der Elektronen zur Intensitätsfunktion J(b) bei. Ziel der Strukturuntersuchungen wird es also sein, die Funktion $\rho(x)$ aus den beobachteten Intensitäten zu bestimmen.
Diese Funktion $\rho(x)$ ist aus R(b) nur bestimmbar, wenn durch zusätzliche Information das gesamte Integral (48) eindeutig bestimmt ist. Diese zusätzliche Information konnten wir je-

doch nicht erhalten .
Bei den im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Untersuchungen an Flüssigen Kristallen wurde deshalb eine komplizierte mathematische Berechnung nicht durchgeführt. Die auftretenden Reflexe wurden i. A. mit Hilfe von Molekülmodellen erklärt.

1.2 Beschreibung der Meßordnung nach Guinier

Die in der Mechanik-Werkstatt des Hauses gebaute Kammer hat einen Durchmesser von d = 24.3 cm, ist evakuierbar und besitzt eine thermostatierbare Probenhalterung. Da die Substanzen flüssig sind, wurden sie nach folgendem Verfahren im Probenhalter angebracht. Auf eine Klarsichtfolie (Mylar-Folie) wird ein Teflonring von 10mm Durchmesser und 1mm Dicke aufgelegt, in den Substanz im heißen Zustand, d.h. isotrop aufgebracht wurde. Nach dem Abdecken durch eine zweite Folie, werden die Folien über dem Ring verschweißt. Es entsteht eine "Tablette", die in einer hierfür vorgesehenen Vertiefung des Probenhalters eingeschraubt wird. Der Probenhalter wird mit Wasser thermostatisiert. Wegen der Größe der Probe ist eine gute Temperaturkonstanz in der Probe nicht möglich. Es entsteht in der Probe etwa ein Temperaturdifferenz von $\Delta T = \pm 1^{\circ}C$. Es wurde ein Monochromator nach Johansson (16) benutzt. Bei diesem Quarzmonochromator beträgt der Abstand Fokus-Kristall etwa 400 mm, wodurch die Benutzung einer Kammer mit 243 mm Durchmesser ermöglicht wird. Die Aufnahmen wurden mit Cu K_{α_2}-Strahlung gemacht, die von einer Röhre RDF 50/1 (0,4 x 8 mm^2) geliefert wurde. Bei einer Spannung von U=28 kV und einem Strom von I=32 mA (Leistung ≈ 900 W) betrug die Aufnahmedauer ca. 20 min. Die Schwärzung der Filme wurde mit einem Mikrodensitometer ausgemessen. Es wurde eine Mischung aus Cholesterinchlorid und Cholesterinnonanoat mit 23 Mol % CC untersucht.
Die Proben wurden vom isotropen Zustand auf die Temperatur des Probenhalters "abgeschreckt". Daran anschließend wurden die Aufnahmen gemacht. Durch diese Abschreckmethode entstanden Zustände, die denen bei den optischen Messungen der

Ganghöhe mittels Transmissions-Spektroskopie entsprachen. Der flüssig-kristalline Zustand bei niedrigen Temperaturen zeigt nur kurze Zeit eine Reflexionsfarbe (etwa 1 Stunde bei T = 30°C und etwa 15 min bei T = 22°C). Anschließend geht die Substanz in einen milchig trüben (smektischen) Zustand über, der lange Zeit bestehen bleibt.
Es wurden Röntgenaufnahmen bei verschiedenen Temperaturen gemacht, um die Struktur bei verschiedenen Zuständen der cholesterischen Phase zu untersuchen. Bei Zimmertemperatur wurde außerdem Naphthalin als Fremdmolekül zugegeben, um dessen Einfluß auf die Vorumwandlung zu studieren. Schließlich wurden Aufnahmen des kristallinen Cholesterinchlorids gemacht, um diese Ergebnisse mit denen von Crawfoot et al. (17) zu vergleichen.

1.3 Ergebnisse der Guinier-Aufnahmen (abgeschreckte Proben)

In Abb. 21 sind die mit dem Mikrodensitometer ausgemessenen Kurven dargestellt. Als Abszisse sind nach der Bragg Beziehung

$$2\,d\,\sin\theta = n\lambda \qquad n = 1,2,3... \tag{49}$$

die Streuwinkel 2θ sowie die dazugehörigen Identitätsabstände d in Angström angegeben.
Die Ordinate zeigt die relative Filmschwärzung an. Die beiden oberen Kurven beruhen auf Ausmessungen oberhalb und unterhalb des Äquators. Dies war notwendig, da hier offenbar zwei räumlich getrennte verschiedene flüssigkristalline Zustände vorlagen, die beim Lagern der Probe über drei Wochen entstanden waren.
Bei der Auswertung der Aufnahmen wurden keine Entschmierungen der Streukurven vorgenommen. Molekülgrößen wurden entweder von Crawfoot übernommen oder selbst abgeschätzt. Auch wegen der zeitlichen Instabilität der Probe und der relativ geringen Temperaturkonstanz können hier nur qualitative Aussagen gewonnen werden. Wie aus Abb. 23 hervorgeht, läßt sich mit dieser Methode Information im Bereich zwischen 4

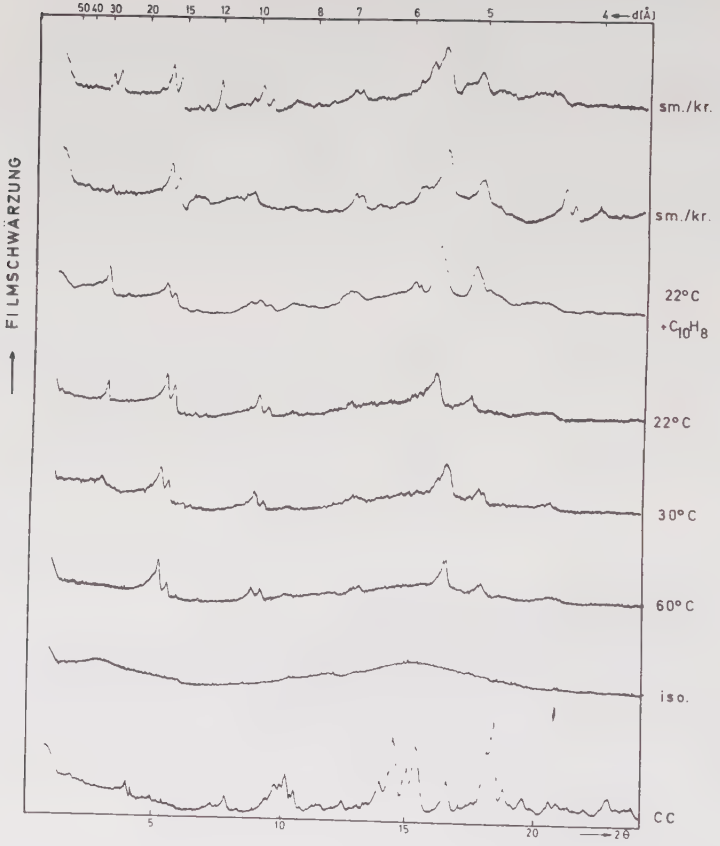

Abb. 21: Guinier Aufnahmen des Systems CC/CN mit 23 Mol%CC im Temperaturbereich von 80-22°C

und 100 Å gewinnen. Innerhalb dieses Bereiches liegen sämtliche Periodizitäten, die bei den untersuchten Molekülen auftreten können. Aus Atomdaten und Bindungsabständen ergeben sich folgende Werte:

1) für das Cholesterinchlorid-Molekül

Länge	$l = 21$ Å
Breite	$b = 8$ Å
Dicke	$d = 4$ Å
Länge des Sterangerüsts	$l_{St} = 10$ Å
Länge der Isocaprylkette	$l_{Iso} = 7$ Å
Durchmesser des Chlors	$d_{Cl} = 2$ Å
Länge des Cholestans (Sterangerüst + Isocaprylgruppe)	$l_{Ch} = 17$ Å

2) für das Cholesterinnonanoat-Molekül

Länge	$l = 29$ Å
Breite	$b = 8$ Å
Dicke	$d = 4$ Å
Länge des Sterangerüsts	$l_{St} = 10$ Å
Länge der Isocaprylkette	$l_{Iso} = 7$ Å
Länge des Nonanoats	$l_{No} = 12$ Å

Die beobachteten Reflexionsmaxima lassen sich mit Hilfe dieser Moleküldimensionen zuordnen. Wesentlich ist das Auftreten eines Reflexes bei 29 Å, der der Länge des gestreckten Nonanoatmoleküls entspricht. Diese Linie ist offenbar mit der Ausbildung smektischer Bereiche verknüpft. Arbeiten von Macmillan (18) am flüssig-kristallinen Nonanoat zeigen ein starkes Anwachsen der Linie bei 29 Å, wenn das System in den smektischen Zustand übergeht. Aus den in Abb. 21 gezeigten

Messungen kann also auf die Ausbildung smektischer Gebiete bei niedrigen Temperaturen geschlossen werden. Dies unterstützt zunächst rein qualitativ das in Kap. B 1.4 vorgeschlagene Modell, bei dem sich der anomale Konzentrationsbereich durch die Existenz smektischer Gebiete erklären läßt.

1.4 Beschreibung der Meßordnung nach Kratky

Um die Größe der smektischen Bereiche (Cluster) abschätzen zu können, wurden vom System Cholesterinchlorid/Cholesterinnonanoat mit 23 Mol%CC Aufnahmen nach dem Kratky-Verfahren gemacht. Es wurde eine kommerzielle Kammer nach O. Kratky benutzt. Die Aufnahmen wurden mit Cu K_α-Strahlung (λ = 1,54 Å) gemacht. Zur Monochromatisierung wurde ein 10 µm Ni-Filter benutzt und eine Impulshöhendiskriminator von Philips verwendet. Die Impulse wurden mit einem Proportionalzählrohr von Philips gezählt. Der Probenhalter wurde im Eigenbau angefertigt und war auf 10^{-2} °C thermostatierbar. Seine Abkühlgeschwindigkeit bewegte sich zwischen 3 und 10°C/min. Zur Auswertung wurden spaltverschmierte Kurven mit näherungsweise unendlich hohem Spalt benutzt. Der Eintrittsspalt hatte 150 µ und die Aufnahmedauer betrug in den meisten Fällen etwa 90 min.

1.5 Ergebnisse der Kratky-Aufnahmen (langsam abgekühlte Proben)

Um genauere Aussagen machen zu können, wurden die Substanzen zuvor gut gereinigt. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äthanol und anschließend aus Dioxan wird bei 230 nm der Extinktionskoeffizient um einen Faktor 10 auf 3 l mol^{-1} cm^{-1} reduziert. Die restliche Verunreinigung betrug damit weniger als 1 °/oo.

Die Verunreinigungen bestanden vermutlich aus Steroiden mit ungesättigten Bindungen, die kaum einen Einfluß auf die Ganghöhe ausüben. Dies zeigten Vergleichsspektren der Reflexionsmaxima einer Mischung mit 23,5 Mol %CC von gereinigten und ungereinigten Substanzen (Abb. 22). Die flüssig-kristalline

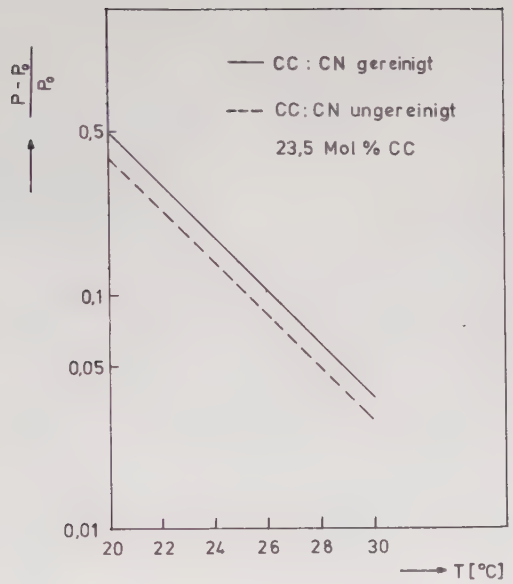

Abb.22:
Abhängigkeit der Ganghöhenänderung einer CC/CN Mischung mit 23,5 Mol % CC von der Temperatur

Phase der gereinigten Substanz ist bei niedrigen Temperaturen wesentlich instabiler als die der nicht gereinigten. Bei 30°C erniedrigt sich die Beständigkeit der gereinigten Mischung mit 23 Mol %CC gegenüber der ungereinigten von 1 Std. auf 15 min. Da bei Kratky Aufnahmen die Probe langsam und kontinuierlich abgekühlt wird, sind die hierbei erhaltenen Ergebnisse nicht direkt mit den optischen Messungen des Kap. B 1.3 zu vergleichen. In Abb. 23 sind Aufnahmen dargestellt, wie sie sich bei langsamer Abkühlung ergeben. Die isotrope Phase bei T = 85°C weist ein diffuses Streumaximum bei $2\Theta \approx 3^{\circ}$ auf. In der cholesterischen Phase bei T = 65°C wandert dieses Maximum zu kleineren Winkeln und wird schärfer. Dieses Verhalten hat auch Macmillan beim reinen Cholesterinnonanoat beobachtet. Mit abnehmender Temperatur wird das Maximum schär-

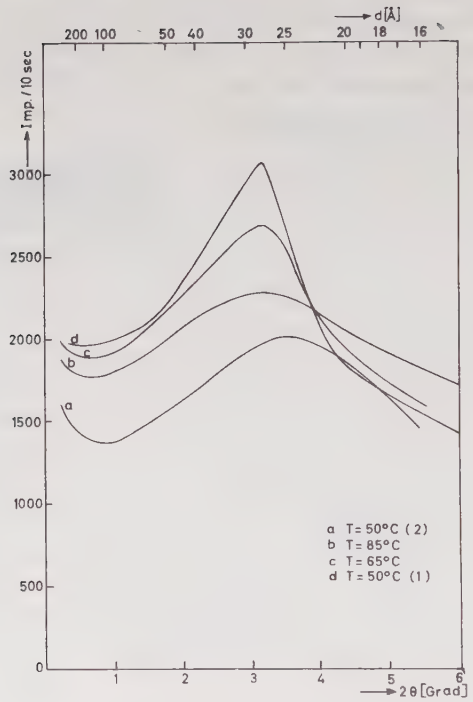

Abb. 23
Kratky Aufnahmen des Systems CC/CN mit 23 Mol % CC bei verschiedenen Temperaturen

fer und verschiebt sich weiterhin zu kleineren Winkeln. Bei $T = 50^{\circ}C$ ist die cholesterische Phase so instabil, daß sie in eine wesentlich stabilere übergeht, die kein Reflexionsmaximum bei 29 Å mehr aufweist.

1.6 Abschätzung der Clustergröße aus den Kratky-Aufnahmen

Bei dieser Abschätzung werden nur Periodizitäten berücksichtigt, die durch die Moleküllänge des gestreckten Nononoats gegeben sind. Nach dem Modell der smektischen Vorphasen in cholesterischen Kristallen, das in Kap. B 1.4 beschrieben wird, sind die Moleküle der smektischen Cluster mit ihren Längsachsen senkrecht zur Helixachse der Umgebung angeordnet. Insofern können hier nur Abschätzungen darüber gemacht

werden, aus wieviel Molekülschichten die smektischen Cluster bestehen.
Nach J. Bouman (19) kann die Anzahl N_1 der Moleküle in einer Richtung aus der Halbwertsbreite des Streumaximums abgeschätzt werden. Das Maximum der Streuintensität tritt auf bei h, das Minimum bei

$$h' = h \pm 1/N_1 \qquad (50)$$

Ist h=1, so folgt für das Streumaximum bei 29 Å ein Wert von N_1=3 (für die Mischung CC/CN mit 23 Mol % CC bei T=50°C). Das bedeutet, daß die smektischen Cluster bei T=50°C eine Höhe von drei Schichten haben. Unter der in Kap. B 1.4 gemachten Annahme, daß die smektischen Cluster Kuben sind, und daß der mittlere Abstand zweier Moleküle in einer Richtung senkrecht zur Längsachse 6-7 Å beträgt, läßt sich die Zahl m der Moleküle pro Cluster abschätzen. Es ergibt sich ein Wert von $m \approx 400$. Dieser Wert von m stimmt größenordnungsmäßig mit dem in Kap. B 1.4 abgeschätzten Wert ($m \approx 100$) überein.

1.7 Spinlabeluntersuchungen am System Cholesterinchlorid/Cholesterinnonanoat (langsame Abkühlung)

Parallel zu den Kratky-Aufnahmen bei langsamer Abkühlung der Probe wurden Untersuchungen mit Hilfe der Spin-Label-Technik gemacht (20)(21). Es wurde Cholestanlabel im Verhältnis 1:200 dem System CC/CN mit 23 Mol % CC zugegeben. Im Temperaturbereich zwischen 80°C und 10°C wurden ESR-Spektren aufgenommen. Dabei wurde die Probe schrittweise um 4°C abgekühlt und nach jedem Abkühlschritt wurde 5 min gewartet und dann jeweils ein Spektrum registriert. Jede Messung dauert etwa 5 min, somit vergehen von Messung zu Messung etwa 15 min. In Abb. 24 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Die Ordinatenwerte sind ein relatives Maß für die Beweglichkeit des Labels, d.h. für die Fluidi-

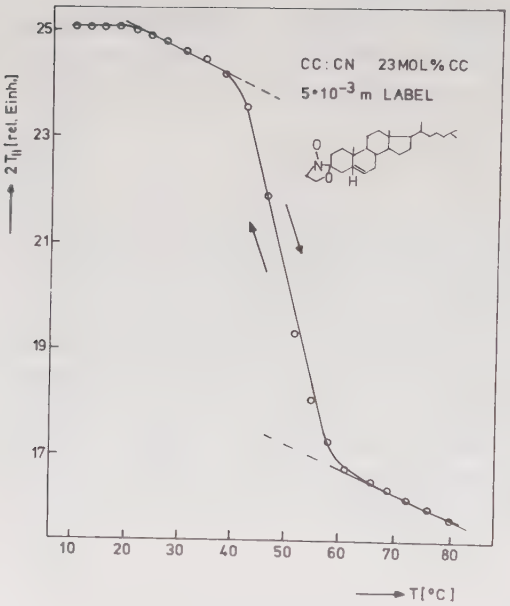

Abb. 24: Fluidität der flüssig-kristallinen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen bei Spinlabel-Experimenten

tät der flüssig-kristallinen Phase. Die Abszisse gibt die Meßtemperaturen an. Diese Temperaturbehandlung entspricht derjenigen bei den in D 1.5 beschriebenen Röntgenaufnahmen. Am Verlauf der Kurve in Abb. 24 erkennt man, daß zwischen 80°C und 55°C eine cholesterische Phase vorliegt, in der der Label eine hohe Beweglichkeit hat. Der Bereich zwischen 55°C und 40°C ist gekennzeichnet durch eine Phasenumwandlung in den smektischen Zustand. Hierbei wird der Label zunehmend unbeweglicher. Bei etwa 30°C bleibt er gleichbleibend starr. Hier ist die Umwandlung bereits abgeschlossen.
Die aus diesen Messungen gewonnenen Aussagen stimmen mit denen der Röntgenaufnahmen gut überein. Bei diesen Aufnahmen geht die cholesterische Phase ebenfalls in eine stabile smek-

tische Phase über, die durch Temperaturerniedrigung nicht mehr zu verändern ist.
Röntgenaufnahmen im Bereich zwischen 40°C und 20°C zeigen nahezu dieselben Intensitätskurven, wie die bei 50°C im zweiten Durchlauf gemachten, d.h. ca. 3 Stunden nach Einstellen der Temperatur. Lediglich das diffuse Streumaximum bei 29 Å wird etwas schwächer.

E 1 Untersuchung des Systems Cholesterinchlorid/Cholesterinnonanoat im Rasterelektronenmikroskop

1.1 Allgemeine Meßmethode

Wegen der Grenzen der Lichtmikroskopie (Auflösungsvermögen der Ganghöhe ≈ 3 µm) wählten wir die Methode der Rasterelektronenmikroskopie (REM), um mit ihrer Hilfe die smektischen Gebiete sichtbar zu machen. Strukturuntersuchungen mittels REM werden normalerweise an festen Stoffen durchgeführt. Vereinzelt findet man in der Literatur Berichte über Untersuchungen an Membranen oder Flüssigen Kristallen (22). Bei den Untersuchungen werden gewöhnlich Proben verwendet, denen Uranylacetat als Kontrastmittel zugegeben wird. Da man nicht sicher ausschließen kann, daß durch diese Methoden Veränderungen der Struktur des zu untersuchenden Objekts stattfindet, scheint eine Untersuchungsmethode ohne Verwendung von Fremdmolekülen für Strukturuntersuchungen angebracht. Über diese spezielle Technik wird später noch berichtet, zunächst soll jedoch das allgemeine Meßprinzip kurz erläutert werden.

Der Abbildungsvorgang ist im Folgenden vereinfacht dargestellt. Die aus einer Glühkathode im Hochvakuum austretenden Elektronen werden zur Lochanode bei gewöhnlichen Objekten mit 10 bis 30 keV beschleunigt und durch mehrere elektromagnetische Linsen zu einem Primärelektronenstrahl von etwa 100 Å Durchmesser gebündelt. Ablenkspulen, etwa in Höhe der probennächsten Linse, lenken diesen Strahl in 1000 oder mehr Zeilen über ein quadratisches Abtastfeld der Objektoberfläche, d.h. die Objektoberfläche wird rasterförmig abgetastet. Beim Auftreffen des Primärelektronenstrahls werden zeitlich nacheinander Sekundärelektronen erzeugt und diese zusammen mit einem Teil der rückgestreuten Elektronen von einem Fänger aufgenommen und über einen Szintillator in Lichtblitze und diese in einem Sekundärelektronenvervielfacher in Stromstöße umgewandelt. Die verstärkten Stromstöße modulieren die Helligkeit einer Bildröhre, deren Zeilenablenkung sychron

verläuft mit der Ablenkung des Primärelektronenstrahls auf dem Objekt. Auf der Bildröhre entsteht ein Rasterbild aus zeilenförmit aneinandergereihten Punkten, deren Helligkeit der Elektronenanzahl proportional ist, die beim Abtasten des Objekts in den Fänger gelangt. Die in kleinen Stufen veränderliche Ausdehnung des Abtastfeldes des Objekts zwischen 5 mm und 2 µm Kantenlänge und seine Wiedergabe auf dem Bildschirm mit 100 x 100 mm Kantenlänge bieten einen Vergrößerungsspielraum zwischen 20:1 und 50 000:1. Proben, die elektrische Nichtleiter sind, benötigen als Überzug eine dünne elektrisch leitende Schicht, um eine elektrostatische Aufladung zu vermeiden. Man kann auch eine geringe Primärelektronenenergie, 1 bis 5 kV, verwenden, um diese zu vermeiden, was jedoch eine geringere Auflösung bewirkt.
Der Informationsgehalt rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen kann sehr komplex sein. Allein die Frage, in welcher relativen Helligkeit ein Punkt auf dem Bildschirm eine entsprechende Objektstelle wiedergibt, hängt von etwa 20 Faktoren ab.

1.2 Spezifizierte Meßmethode zur Untersuchung cholesterischer Phasen

Zur Stützung der Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen am System Cholesterinchlorid/Cholesterinnonanoat mit 23 Mol %CC vorgenommen. Ziel der Messungen sollte sein, die Existenz der smektischen Gebiete, die in der cholesterischen Phase eingebettet sind, nachzuweisen. Die cholesterische Probe wurde durch Erwärmen in den isotropen Zustand gebracht und ein Tropfen von ca. 3 mm Durchmesser auf eine quadratisch nichtleitende Glasplatte der Größe 10 x 10 mm pipettiert. Die mit dem Tropfen versehene Glasplatte wurde anschließend in flüssigen Stickstoff ($T = -195^{o}C$) getaucht und dann auf dem bereits vorgekühlten thermostatisierbaren Probenhalter im Mikroskop aufgebracht. Im Vakuum wurde die Probe so weit wie möglich abgekühlt ($T = -180^{o}C$). Die Probe war zunächst ver-

eist, jedoch wurde die vereiste Schicht beim Erwärmen auf $T = -100^{\circ}C$ abgedampft. Beim Abrastern der Probe mit Elektronen von 2keV konnten an einigen Stellen der Probe Aufnahmen gemacht werden.

1.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 25 ist eine typische Aufnahme dargestellt. Sie zeigt eine Struktur ähnlich der von Lichtmikroskop-Aufnahmen von cholesterischen Kristallen bekannten sogenannten "Fingerprint-Struktur" (siehe Abb. 26). Der Abstand zwischen den Inklinationslinien beträgt etwa 1000 nm. Die Deutung der auftretenden Linien ergibt sich aus bereits bekannten Größen optischer Messungen und aus den Effekten, die durch die oben beschriebene Versuchstechnik hervorgerufen werden. Man kann folgende Plausibilitätsbetrachtung machen:
In einem Tropfen, der hier die Form einer Halbkugel hat, kommen Orientierungen der Helixachse in fast allen Raumrichtungen vor. Die cholesterische Probe besteht aus vielen nematischen Schichten, in denen die Moleküle jeweils entlang einer

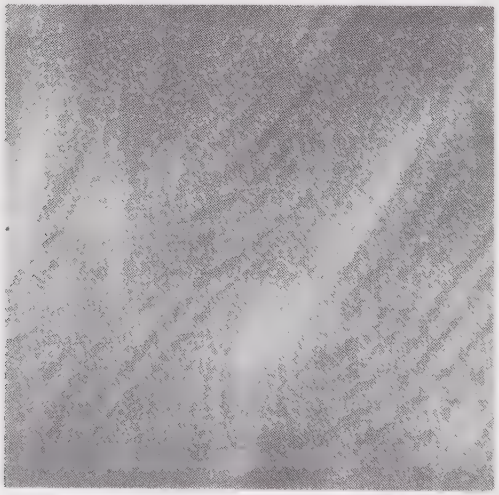

Abb. 25:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines "eingefrorenen" Flüssigkristalls aus CC/CN mit 23 Mol % CC (Vergr. 4000 x)

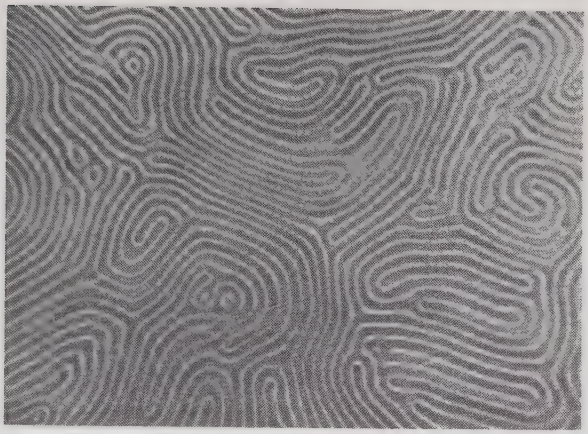

Abb. 26: Lichtmikroskopaufnahme einer cholesterischen Phase

Vorzugsrichtung angeordnet sind. Bei T = -180°C sind die Moleküle in ihren jeweiligen Ebenen fest eingefroren, die Elektronenverteilung ist im Mittel in jeder Schicht, aus der die Helix aufgebaut ist, gleich. Bei sehr tiefen Temperaturen würde man mit dem Rasterelektronenmikroskop keine Kontraste sehen, was auch bei T = -180°C der Fall war. Dagegen sind bei T = -100°C die Moleküle in ihren Schichten nicht mehr so starr an ihre Nachbarn gebunden. Moleküle aus Schichten mit "günstigen Orientierungen" werden von der Oberfläche abdampfen. Das Abdampfen wird durch das Rastern mit dem energiereichen Elektronenstrahl begünstigt. Die Ganghöhe ist gegeben durch:

$$P = 360\ d_o / \langle \theta_o \rangle$$

wo $\langle \theta_o \rangle$ = mittlerer Verdrillungswinkel benachbarter Molekülebenen

d_o = Dicke der Moleküle (6-7 Å)

Das bedeutet, daß nach jeweils 180° Verdrillung die "günstige Orientierung" innerhalb der Helix vorliegt. Daraus würde

folgen, daß der Abstand zwischen zwei dunklen Linien auf dem Foto der halben Ganghöhe entspricht. Die hier gefundene Ganghöhe von etwa 2000 nm ist in guter Übereinstimmung mit der am System CC/CN mit 23 Mol % gemessenen Ganghöhe bei T = 18°C.

Bereiche smektischer Struktur konnten nicht nachgewiesen werden. Da in smektischen Phasen die Moleküle längs einer Vorzugsrichtung angeordnet sind, liegt hier keine günstige Anordnung zum Abdampfen vor, da alle Moleküle an der Oberfläche gleich (mit kleinen Abweichungen) angeordnet sind. Folglich können auch hier keine Intensitätsunterschiede auf den Bildern beobachtet werden.

Obwohl bei diesen Untersuchungen die smektischen Gebiete nicht nachgewiesen werden konnten, enthalten sie doch einige durchaus wesentliche Informationen. Zunächst wurde hier eine Methode zur Untersuchung flüssig-kristalliner Phasen gefunden, was wegen des relativ hohen Dampfdruckes der Probe nicht direkt bei Zimmertemperatur möglich ist. Damit die Probe nicht im Vakuum verdampft, wenn sie bei T = 20 bis 30°C untersucht wird, mußte diese spezielle Kühltechnik angewendet werden. Eine Markierung durch Einfärben konnte wegen der Änderung der Ganghöhe durch Fremdmolekülzugabe nicht vorgenommen werden, deshalb war es hier besser, durch Auftauen der Probe eine Änderung der Oberflächenstruktur vorzunehmen. Die Methoden erwiesen sich als erfolgreich, denn hiermit konnte die Ganghöhe in einem Bereich sichtbar gemacht werden, der einer Messung im Lichtmikroskop nicht zugänglich ist.

Die hier dargestellte Methode kann man also zur Untersuchung cholesterischer flüssiger Kristalle mit kleiner Ganghöhe anwenden. Im Prinzip ist mit technischen Verbesserungen die Auflösung von Ganghöhen p < 5000 Å möglich.

F 1 Kinetik des elektrisch-induzierten Überganges cholesterisch nematisch

1.1 Beschreibung der Meßordnung

In den oben beschriebenen Experimenten wurde die Änderung der cholesterischen Struktur durch Temperaturvariation und Zugabe von Fremdmolekülen untersucht. Im folgenden soll die Störung der cholesterischen Phase durch äußere Felder untersucht werden. Dabei ist vor allem die Geschwindigkeit der hierbei stattfindenden Texturänderung von Interesse. Experimentell läßt sich der Einfluß elektrischer Felder auf die Ganghöhe des cholesterischen flüssigen Kristalls besonders einfach beobachten. Das in den vorhergehenden Abschnitten untersuchte System aus Cholesterinchlorid und Cholesterinnonanoat mit 23 Mol % CC erwies sich für systematische Untersuchungen als nicht sehr geeignet, da es bei Anlegen eines elektrischen Feldes in die stabile smektische Phase überging. Daher wurden die bei diesem System beobachteten Effekte in parallelen Experimenten an einem anderen stabilem cholestetischen System untersucht.
In Abb. 27 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Das Licht einer 24W Jod-Niederdrucklampe, die mit Gleichstrom gespeist wird, wird durch einen Monchromator geschickt und fällt dann auf einen halbdurchlässigen Spiegel, der unter 45° in den Strahlengang eingebaut ist. Die Hälfte des Lichtstrahls wird auf die im Strahlengang befindliche Probe abgebildet, dort reflektiert und gelangt über den halbdurchlässigen Spiegel zum Photomultiplier. Dessen Ausgang ist an den Eingang des Kanals A des Zweistrahloszillographen angeschlossen. Die Probe befindet sich in einem thermostatierbaren Probenhalter, dessen Temperaturkonstanz $\pm$ $0{,}5^{\circ}C$ betrug. Die Glasplatten, zwischen denen sich die Probe befindet, sind nicht genau senkrecht zum Strahlengang angeordnet. Dies war erforderlich, damit der Reflex der Glasplatten neben dem Spalt des Photomultipliers auftrifft. Der bei der Texturänderung auftretende Kontrast war damit um einen Faktor 10^2 bis 10^3 größer. In Abb. 28 ist ein thermostatierbarer Proben-

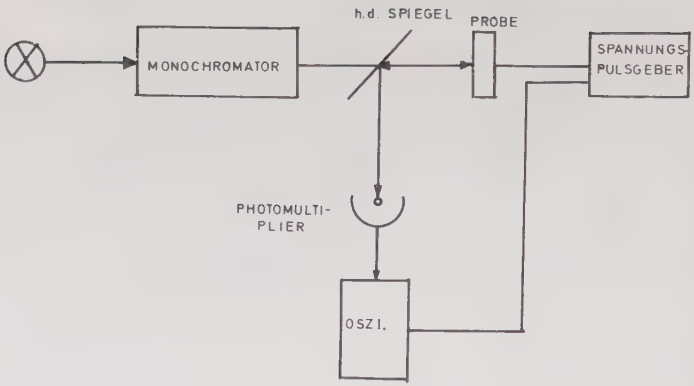

Abb. 27: Schematische Darstellung des Versuchsaufbau zur Messung der Kinetik von Strukturumwandlungen

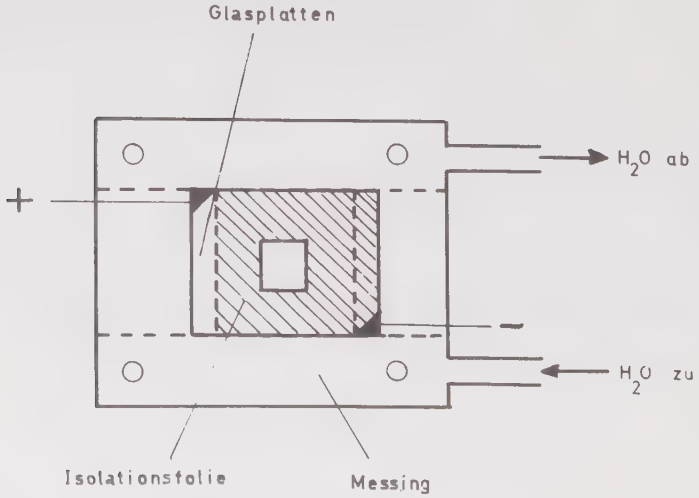

Abb. 28: Schematische Darstellung einer thermostatierbaren Meßzelle

halter dargestellt. Die Glasplatten werden mit einem mit einem Loch versehenen anschraubbarem Deckel fest gegen die Rückwand des Probenhalters gedrückt. Die Glasplatten sind leitend beschichtet. Zwischen den Glasplatten befindet sich als Abstandshalter eine mit einem kleinen Fenster versehene Mylar-Isolationsfolie. An jeweils einer Ecke ist eine elektrische Zuleitung mit Leitsilber befestigt. Diese Zuleitungen führen zum Impulsgeber. Die Spannung konnte zwischen 0 und 160V und die Impulsbreite zwischen 0,1 und 1 sec variiert werden. Für kurze Impulsdauern stand ein Funktionsgenerator 3010 von Hewlett-Packard zur Verfügung, mit dessen gepulster Ausgangsspannung von 30V das Spannungsimpulsgerät getriggert wurde. Ein Parallelausgang des Impulsgebers wurde an den Y-Eingang des Kanals B des Oszillographen angeschlossen, um den Zeitverlauf der Impulse und die Texturänderungen gleichzeitig zu beobachten (siehe Abb. 27).
Da bei Spannungsimpulsen mit mehr als 200V Überschläge auftraten, die zur elektrolytischen Zersetzung der Probe führten, wurden verschiedene Arten von Meßzellen hergestellt. Es wurden mit Epoxyklebern geklebte und mit Quarzfäden als Abstandshalter ausgelegte Zellen angefertigt. Die Zellen wurden über drei kleine Öffnungen gefüllt, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß keine Luftblasen entstanden. Die Zuleitungen wurden anschließend luftdicht abgeschlossen. Besonders gut ließen sich luftblasenfreie Proben bei Verwendung von entgasten Substanzen herstellen. Bei diesen Zellen war die Durchschlagfestigkeit um einen Faktor 2 größer. Die elektrische Leitfähigkeit der Probe wurde durch eine mehrstündige Elektrodialyse von 10^{-12} auf $10^{-13}\ \Omega^{-1}$ herabgesetzt. Für Experimente bei hohen elektrischen Spannungen erwiesen sich Zellen mit kleinen Elektroden als vorteilhaft. Solche Zellen wurden durch Photoätztechnik wie folgt hergestellt. Auf die leitend mit SnO_2 beschichtete Seite wurden die Elektrode und ihre Zuleitungen mit Lack aufgezeichnet. Nach dessen Trocknung wurde Zinkstaub und HCl auf die Platte gegeben, wodurch die SnO_2-Schicht entfernt werden konnte. Der Photolack wurde anschließend mit einem Lösungsmittelgemisch abgelöst. Eine

Isolationsfolie war bei diesen Zellen nicht mehr notwendig. Über Leitsilberstreifen wurden elektrische Kontakte auf der jeweiligen Plattenrückseite angebracht. Mit solchen Zellen konnten sehr dünne Schichten des Systems CC/CN mit 23 Mol % CC untersucht werden.

1.2 Untersuchte Systeme

Da das CC/CN System zunächst keine reproduzierbaren Effekte zeigte, wurde eine cholesterische Mischung aus dem Merck-Versuchsprodukt ZLI-319 [1] und Cholesteryloleycarbonat (im weiteren mit COC bezeichnet) im Gewichtsverhältnis 1:1 hergestellt und untersucht. Diesem System wurde später 10^{-2}m Trinitrobenzol zugegeben, um den Einfluß von Fremdmolekülen auf die Geschwindigkeit der Umwandlung zu untersuchen.

Zum Vergleich herangezogen wurde eine Mischung von NPFE (Nematic Phase-Field-Effect von Eastman-Kodak) und COC (von EGA-Chemie) im Gewichtsverhältnis 1:1. Diese Substanz zeigt in der Mischung ähnliche Eigenschaften wie das ZLI-319. Die Umwandlung zur nematischen Phase dauert jedoch doppelt solange wie mit ZLI-319. Daher wurden die wesentlichen Messungen mit der ZLI-319/COC 1:1 Mischung durchgeführt.

1.3 Ergebnisse

In Abb. 29 ist eine typische Oszillographenaufnahme dargestellt. Die steil ansteigende Kurve, die dann konstant weiterläuft, zeigt den Verlauf und die Stärke des Spannungsimpulses, der an die Probe angelegt wird. Die Einheit der X-Achse ist 0,2 msec/cm, die der Y-Achse 20V/cm, d.h. in etwa 0,1 msec hat die Spannung den konstanten Wert von 120 V erreicht. Die zweite Kurve zeigt den Intensitätsverlauf am

[1] Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Steinsträsser von der Firma Merck in Darmstadt dafür, daß er mir das Versuchsprodukt ZLI-319 so großzügig zur Verfügung gestellt hat.

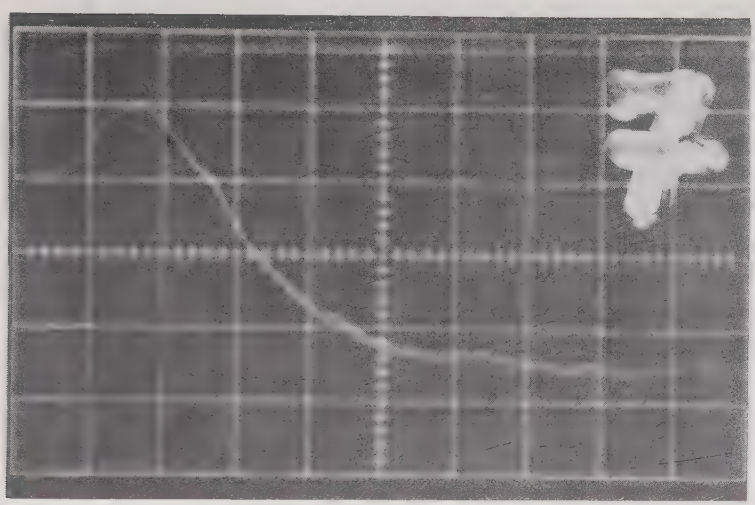

Abb. 29: Meßkurve nach Anlegen eines elektrischen Feldes

Photomultiplier. Die Probe hat ohne angelegtes Feld ein Reflexionsmaximum im Wellenlängenbereich von 600 bis 650 nm. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes ändert sich diese Farbe über Gelb nach Grün, dann wird die Probe farblos. Das Meßlicht bei diesem Versuch war Grün (λ_M = 550 nm). Den Verlauf der Kurve kann man sich wie folgt erklären:
Bei t=0 ist die Reflexionsfarbe Rot, am Photomultiplier wird die Intensität I_o registriert. Bei t=0,3 msec ist die Reflexionsfarbe der Probe gleich der Farbe des Meßlichts. Daher hat die Intensitätskurve ein Maximum bei λ_M. Bei Zeiten $t \geq 0{,}3$msec nimmt die Intensität am Photomultiplier ab, da zunächst die für die cholesterische Phase charakteristische Reflexionsfarbe verschwindet und schließlich die Probe völlig durchsichtig wird. Offensichtlich geht die cholesterische Phase unter dem Einfluß des Feldes nach 1 msec in eine nematische Phase über. In diesem orientierten Zustand ist die Verdrillung der nematischen Schichten aufgehoben.

In Abb. 30 ist über der jeweils angelegten Spannung die Zeit t aufgetragen, die verstreicht, bis das Reflexionsmaximum der Probe unter dem Einfluß des Feldes sich von 620 nm auf 520 nm geändert hat. Bei der Auftragung von t über $1/U^2$ zeigt sich eine lineare Abhängigkeit. In Abb. 31 ist die analoge Meßkurve für λ_M=560 nm dargestellt. Es ist unmittelbar einsichtig, daß die letzteren Zeiten kürzer sind, da die Verschiebung geringer ist.

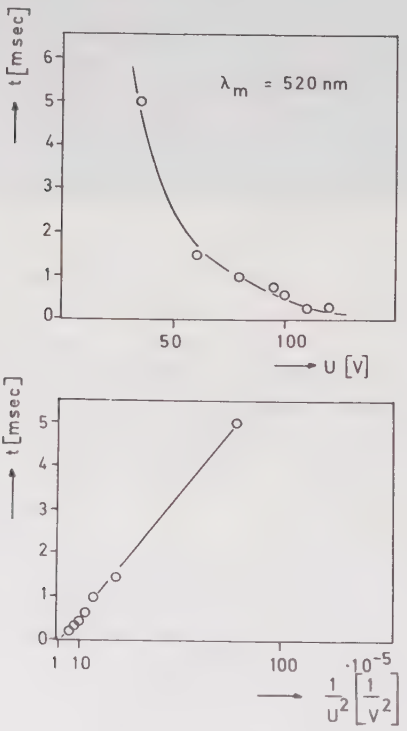

Abb. 30: oben: Änderungsdauer für das Wandern des Reflexionsmaximums von 620 nm auf 520 nm bei verschiedenen Spannungen

unten: Darstellung der linearen Abhängigkeit dieser Zeit vom reziproken Quadrat der angelegten Spannung

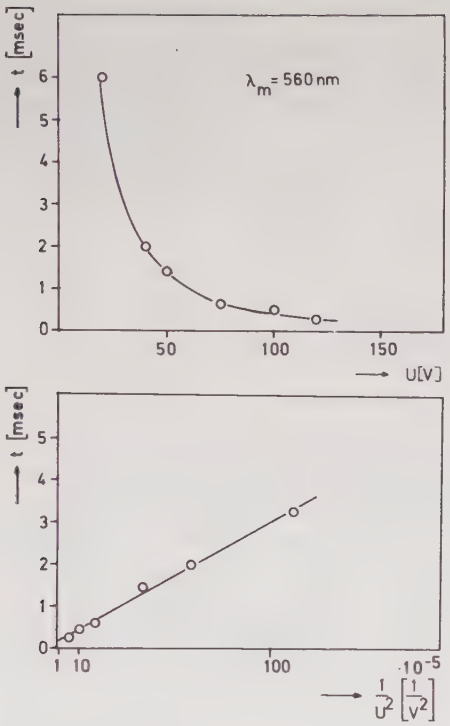

Abb. 31:

oben: Änderungsdauer für das Wandern des Reflexionsmaximums von 620 nm auf 560 nm bei verschiedenen Spannungen

unten: Darstellung der linearen Abhängigkeit dieser Zeit vom reziproken Quadrat der angelegten Spannung

Sodann werden die Zeiten bestimmt, die das System benötigt, um sein Reflexionsmaximum vom Ausgangszustand bei λ_M^o = 620 nm um einen bestimmten Betrag $\Delta\lambda$ nach kürzeren Wellenlängen λ_M zu verschieben. λ_M wurde in 20 nm-Schritten erniedrigt. Die angelegten Spannungsimpulse waren auf einen festen Wert u eingestellt worden. Trägt man t als Funktion von λ_M auf, so erhält man Geraden. Das bedeutet, daß die Geschwindigkeit der durch eine bestimmte Spannung induzierten Änderung der Reflexionswellenlänge unabhängig vom Ausgangszustand ist. Die Steigung $dt/d\lambda = \xi$ wurde sodann als Funktion der Höhe des Spannungssprungs dargestellt. Wie Abb. 32 zeigt, ist die Steigung der Geraden ebenfalls stark spannungsabhängig. Die eingezeichnete Kurve entspricht $\xi \alpha U^{-2}$. Die Punkte streuen recht stark, was vermutlich auf unterschiedliche Probendicke

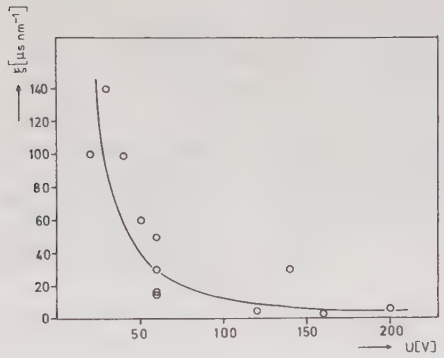

Abb. 32:
Abhängigkeit der Ansprechzeit ξ von der angelegten Spannung. Die Kurve entspricht $\xi \alpha U^{-2}$

zurückzuführen ist, denn da die Proben schnell altern (Lebensdauer etwa 1 Stunde) mußten für die Meßreihen stets neue Proben hergestellt werden. Bei einer durchschnittlichen Probendicke von 10 µm ergeben sich für die Feldstärke Werte in der Größenordnung 100 kV/cm. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von ξ wurden für einen Spannungssprung von 60 V Messungen bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Die Temperatur wurde in 4°-Schritten zwischen 24 und 44°C variiert. Oberhalb von 44°C war die Probe isotrop. Die Abb. 33 zeigt, daß die Ansprechzeit der Wellenlängenverschiebung sich mit steigender Temperatur verkürzt. Bei einer Temperatursteigerung um 20°C verringert sich ξ um einen Faktor 2. Eine solche Temperaturabhängigkeit ist zu erwarten, da die Viskosität der cholesterischen Phase mit steigender Temperatur abnimmt.

Von besonderem Interesse ist der Einfluß von Fremdmolekülen auf die Ansprechzeiten, da diese nach den obigen Untersuchungen einen starken Einfluß auf die Ganghöhe ausüben können. In den Abb. 34 und 35 sind Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

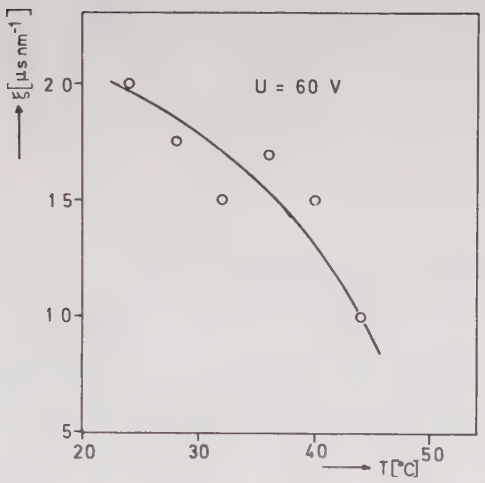

Abb. 33: Abhängigkeit der Ansprechzeit ξ von der Temperatur

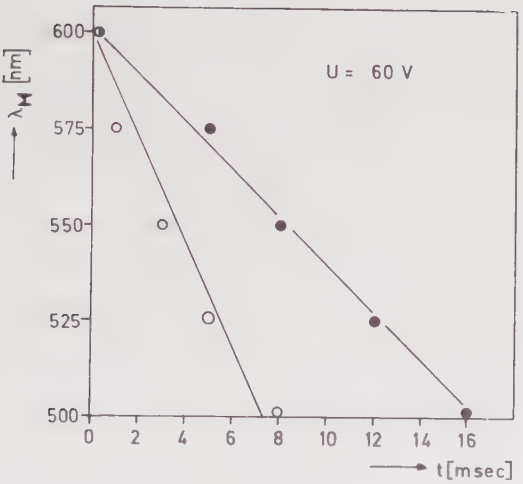

Abb. 34: Änderungsdauer für das Wandern des Reflexionsmaximums nach verschiedenen Wellenlängen bei konstanter Spannung

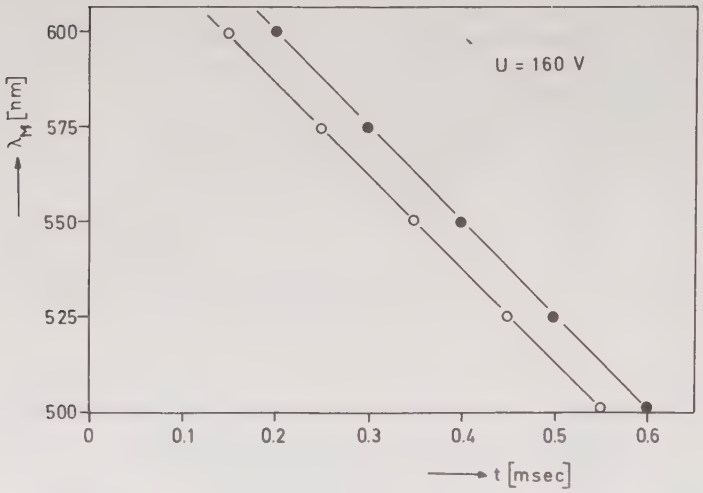

Abb. 35: Änderungsdauer für das Wandern des Reflexionsmaximums nach verschiedenen Wellenlängen bei konstanter Spannung

In das System ZLI-319/COC im Gewichtsverhältnis 1:1 wurde 10^{-2}m Trinitrobenzol eingebaut. Sodann wurde die Zeit bestimmt, die für den Übergang von 620 nm nach 500 nm verstreicht. Diese Zeiten wurden bei charakteristischen Spannungen von 60 V und 160 V gemessen. Letztere liegt über der Schwellspannung für den cholesterisch-nematischen Übergang. Die gefüllten Kreise zeigen Messungen am cholesterischen flüssigen Kristall mit Trinitrobenzol, die Kreise sind Meßpunkte des reinen Systems. Bei U=60V ergeben sich Geraden unterschiedlicher Steigung ξ. Die Ansprechzeit bei Zugabe von Trinitrobenzol ist um einen Faktor 2 kleiner. Bei U=160V sind beide Kurvenläufe gleich, was zeigt, daß bei hohem Feld Fremdmoleküle keinen Einfluß mehr auf die Kinetik des cholesterisch-nematischen Übergangs haben.
Der Abfall der in Abb. 29 gezeigten Kurve I(t), die für $t \to \infty$ auf I_{min} abfällt, weist keinen exponentiellen Verlauf auf. Bei einer Auftragung von $\log(I-I_{min})$ über t entstehen

zwei Geraden unterschiedlicher Steigung. Die obere Gerade verläuft flacher als die untere. Hier liegt also kein Prozeß 1. Ordnung vor. Bildet man aus beiden Geraden eine Gerade mit einer Steigung, die dem Mittelwert der beiden anderen entspricht, so ergibt sich nach

$$I = I_o \exp(-t/\tau) \qquad (51)$$

als Abklingzeit $\tau \approx 0{,}3$ msec. Derselbe Wert von τ wird für alle höheren Spannungen gemessen. Offenbar ist diese charakteristische Zeit die minimale Ansprechzeit des cholesterisch-namatischen Überganges und wird durch die Viskosität der cholesterischen Phase bestimmt. Sie wird bei Spannungen über 60V beobachtet, die für die verwendeten Zellen von 10 µm Dicke gleich der Schwellspannung des cholesterisch-nematischen Überganges ist. Bei kleineren Spannungen ändert die Probe ihre Reflexionsfarbe, geht jedoch nicht in den nematischen Zustand über. Durch die Herstellung von Zellen mit geringer Schichtdicke war es möglich, auch das System CC/CN mit 36 Mol % CC zu untersuchen. Es wurden Zellen mit geätzten Elektroden benutzt. Mischungen mit 23 Mol % CC konnten nicht untersucht werden. Solche Proben zeigten bereits nach einmaligem Anlegen eines Feldes keine Reflexionsfarben mehr. Auch durch Erwärmung und mechanischen Druck ließ sich die Substanz nicht wieder in den cholesterischen Zustand zurückführen. Hier bewirkte das Anlegen eines elektrischen Feldes vermutlich einen Phasenübergang von der cholesterischen zur stabilen smektischen Phase. Bei höheren Chloridkonzentrationen $c_{CC} \geq 36$ Mol % konnten Messungen gemacht werden, da hier der cholesterische Zustand beim Anlegen des Feldes erhalten blieb. Es wurden bei U=160 V zwei Messungen bei T=25°C und T=35°C gemacht. In 20 nm-Schritten wurden zwischen 620 nm und 500 nm die Zeiten t gemessen. Bei den beiden Temperaturen ergeben sich Geraden, wenn man t über λ_M aufträgt. Eine Temperaturerhöhung von 10°C bewirkt eine Verkürzung der Zeit, in der sich das Reflexionsmaximum um $\Delta\lambda$ ändert, um einen Faktor 3. Die Temperaturabhängigkeit der Reflexionsfarbenänderung ist bei

diesem System stärker als beim System ZLI-319/COC. Die Messungen im Bereich mit Chloridkonzentrationen $c_{CC} \geq 36$ Mol % geben keinen Aufschluß über das Verhalten im Bereich der Vorumwandlung.

1.4 Diskussion der Meßergebnisse

Feldinduzierte Blauverschiebung bei gestörten planaren cholesterischen Strukturen wurde bereits von anderen Arbeitsgruppen untersucht (23)(24)(25).Von Gerritsma und van Zanten wurden jedoch keine kinetischen Messungen gemacht (26)(27). Sie untersuchten eine CC/COC Mischung mit 20 Mol % CC und beobachteten an 12 µm dicken Proben im wesentlichen drei verschiedene Vorgänge. Bei Spannungen bis zu 28V beobachteten sie eine Blauverschiebung von 2,5 nm, zwischen 28 und 50V bereits 25 nm. Bei noch höheren Spannungen verschwand bei ihren Proben die selektive Reflexion, und es wurde keine reversible Rückumwandlung in den Anfangszustand beobachtet. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den von uns gemachten Beobachtungen. Wie Helfrich bereits berichtete, kann ein elektrisches Feld eine statische Verdrehung der planaren Textur hervorrufen, wobei die Helixachsen gegenüber ihrer ursprünglichen Orientierung verdreht werden (28). Dies ist Ursache dafür, daß beim Anlegen eines Feldes eine Blauverschiebung stattfindet. Vor der Verdrehung entsteht ein zweidimensionales Rastermuster. Bei etwas höheren Spannungen zeigt der flüssig-kristalline Film eine gekippte Struktur, bei der die Helixachsen gegen die Normale zur Oberfläche der Glasplatte um 90^{o} gedreht worden sind. Bei noch höheren Spannungen vergrößert sich die Ganghöhe so, daß eine vollständig geordnete nematische Phase entsteht. Die Meßkurve in Abb. 29 gibt diese Vorgänge wieder. Der zunächst eben verlaufende Teil der Kurve entspricht dem Vorliegen einer planaren Struktur mit Rastermuster. Der Anstieg der Kurve bis I_{max} bei λ_m nach t 3 msec zeigt den Vorgang des Kippens der Helixachsen bis zum Auftreten einer maximalen Reflexionswellenlänge. Der exponentielle Verlauf der Kurve von I_{max} bis zu

einem gewissen I entspricht der völligen Umwandlung der planaren Textur in eine mit gedrehten Helixachsen. Der sich anschließende Teil der Kurve zeigt den zeitlichen Verlauf des Übergangs vom cholesterischen zum nematischen Zustand (cholesterischer Zustand mit Verdrillungswinkel $\theta \rightarrow 0$).

G 1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die selektive Reflexion und die Struktur cholesterischer Mischungen aus Cholesterinchlorid und Cholesterinnonanoat mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht. Zur Bestimmung der gegenseitigen Verdrillung der Moleküle wurde die Ganghöhe der cholesterischen Phase mittels Transmissions-Spektroskopie bestimmt. Dabei wurde gezeigt, daß abhängig von der Zusammensetzung und Temperatur die cholesterischen Mischungen zwei Zustände annehmen können. Sie unterschieden sich in ihrer Empfindlichkeit gegenüber äußeren Störungen. In einem sogenannten anomalen Zustand nimmt die Ganghöhe mit zunehmender Temperatur exponentionell ab, während in normalem Zustand mit zunehmender Temperatur die Ganghöhe nur sehr wenig anwächst. Die beiden Bereiche unterscheiden sich außerdem sehr stark in ihrer Empfindlichkeit gegenüber der Zugabe von Fremdmolekülen (cis-Azobenzol, trans-Azobenzol, cis-Stilben, trans-Stilben, Trinitrobenzol).

Im anomalen Zustand nimmt die Ganghöhe mit steigender Fremdmolekülkonzentration exponentiell ab. Bei einer bestimmten Grenzkonzentration $c_o = 5 \times 10^{-2}$ mol l^{-1} nimmt die Ganghöhe einen minimalen Wert P_o an und die cholesterische Phase geht in den normalen Zustand über. Im normalen Zustand ist die Abhängigkeit der Ganghöhenänderung von der Zugabe von Fremdmolekülen gering. Außerdem hängt die Richtung der Änderung von der Art des Fremdmoleküls ab, d.h. zwei Isomere eines Moleküls können die Ganghöhe in verschiedener Richtung verschieben. Die Ergebnisse im anomalen Zustand können mit dem Auftreten smektischer Vorphasen nach der Frenkel'schen Theorie der Heterophasen-Fluktuation erklärt werden. Die experimentellen Ergebnisse im normalen Zustand werden auf der Basis der molekularstatistischen Theorie von Goossens quantitativ erklärt.

Ein äußerst starker Zirkulardichroismus im Bereich der Absorptionsbanden der gelösten Fremdmoleküle wurde mit Hilfe der de Vries'schen Theorie der Lichtausbreitung in cholesterischen

Phasen quantitativ erklärt. Es wurde gezeigt, daß hier keine induzierte optische Aktivität vorliegt, sondern ein strukturbedingter Zirkulardichroismus auftritt. Aus dem Zirkulardichroismus läßt sich ebenfalls leicht die Polarisation der optischen Übergänge bestimmen.

Es wurde versucht, mit Hilfe von Röntgenstreumessungen im Kleinwinkelbereich die smektischen Bereiche im anomalen Zustand der cholesterischen Mischung nachzuweisen. Da der anomale Zustand instabil ist und sich nach einiger Zeit in den smektischen Zustand umwandelt, werden die Untersuchungen zunächst an abgeschreckten Systemen vorgenommen. Aufnahmen nach der Guinier-Methode zeigten, daß im anomalen Zustand ausgedehnte smektische Bereiche entstehen. Mit Hilfe des Kratky-Verfahrens konnte die Größe der smektischen Bereiche abgeschätzt werden; danach enthalten sie im Mittel ca. 400 Moleküle. Bei diesen Aufnahmen wurden langsam abgekühlte Proben verwendet.

Parallele ESR-spektroskopische Untersuchungen dieser Mischung durch stabile Radikalsonden zeigten analoge Ergebnisse, falls die Wärmebehandlung der Proben derjenigen bei Kratky-Aufnahmen entsprach.

Für Untersuchungen des anomalen Zustands im Rasterelektronenmikroskop wurde ein spezielles Abkühlverfahren entwickelt. Mit dieser Methode konnte die Struktur der cholesterischen Phase sichtbar gemacht werden.

Schließlich wurde die Kinetik des elektrisch-induzierten Überganges cholesterisch-nematisch mit einer Spannungssprungmethode untersucht. Als störungsempfindlicher Parameter wurde dabei die selektive Reflexion bei verschiedenen Wellenlängen beobachtet. Es wurde gezeigt, daß der Übergang in zwei Schritten erfolgt. In einem ersten Schritt wird die cholesterische Phase so geändert, daß die Helixachsen um einen gewissen Winkel gekippt werden. In einem zweiten Schritt wird die gegenseitige Verdrillung der Moleküle aufgehoben. Die Geschwindigkeit der Umwandlung wurde als Funktion der Temperatur, der angelegten Spannung und der Fremdmolekülzugabe untersucht. Hierbei wurde eine Schwellspannung für den cholesterisch-nematischen Übergang und eine minimale Ansprechzeit gefunden.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

(1) J.L. Fergason, Sci. Amer., 211, 76(1964)

(2) E. Sackmann, J. Amer. Chem. Soc., 93, 7088 (1971)

(3) W. Haas, J. Adams, J. Wysocki, Mol. Cryst., 7, 371 (1969)

(4) J. Adams, W. Haas, J. Wysocki, Phys.Rev.Let.,22,92 (1969)

(5) J.L. Fergason, Mol. Cryst., 1, 293 (1966)

(6) E. Sackmann, P. Krebs, H.U. Rega, J. Voss und H. Möhwald, Mol. Cryst. (im Druck)

(7) K.-J. Mainusch und H. Stegemeyer, private Mitteilung

(8) P.N. Keating, Mol. Cryst., 8, 315 (1969)

(9) J. Frenkel, Kinetic Theory of Liquids, Dover Publications, New York (1955)

(10) W.J.A. Goossens, Mol. Cryst., 12, 237 (1971)

(11) F.D. Saeva und J.J. Wysocki, J.Am.Chem.Soc., 93, S928 (1971)

(12) E. Sackmann und H. Möhwald, Chem.Phys.Lett.,12,467 (1971)

(13) H. de Vries, Acta Cryst., 4, 219 (1951)

(14) A. Saupe, Mol. Cryst., 1, 527 (1966)

(15) J.L. Fergason, Mol. Cryst., 1, 293 (1966)

(16) Johansson, Z. Phys., 82, 507 (1933)

(17) I.D. Bernal, F.R.S., Dorothy Crawfoot und I. Fankuchen, 239, 135 (1940)

(18) W.L. McMillan, Phys. Rev. A, 6, 936 (1972)

(19) J. Bouman, Handbuch der Physik (Flügge) Bd. XXXII, Strukturforschung S. 169 ff.

(20) W. L. Hubbell u. H.M. McConell, J.of Amer. Chem. Soc., 93, 2 (1971)

(21) Seelig, J. of Amer. Chem. Soc., 92, 13 (1970)

(22) J.E. Lydon und D.G. Robinson, Biochim.Biophys. Acta 260, 298C (1972)

(23) F. J. Kahn, Phys. Rev. Lett., 24, 209 (1970)

(24) W. Haas und J. Adams, J. Electrochem. Soc., 118, (1872)

(25) C.J. Gerritsma und P. van Zanten, Mol. Cryst., 15, 257 (1971)

(26) C.J. Gerritsma und P. van Zanten, Phys.Lett., 37A,47 (1971)

(27) C.J. Gerritsma und P. van Zanten, Phys.Lett.,42A,329 (1972)

(28) W. Helfrich, J. of Chem. Phys., 55, 839 (1971)

L E B E N S L A U F

Am 17. April 1947 wurde ich, Jutta Voß, als Tochter des Ingenieurs Walter Schwarz und seiner Ehefrau Erika, geb. Trauschke, in Berlin geboren.

Ostern 1953 wurde ich in die 16. Grundschule in Berlin eingeschult, von wo ich 1959 zum Diesterweg-Gymnasium überwechselte. Dort legte ich 1966 im neusprachlichen Zweig die Reifeprüfung ab. Im Sommersemester 1966 begann ich das Studium der Physik an der Freien Universität Berlin. Dort legte ich im Wintersemester 1968/69 die Vordiplomprüfung ab. Anschließend setzte ich das Studium an der Universität Göttingen fort. Im Februar 1970 begann ich meine Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Spektroskopie (Direktor Prof. Dr. A. Weller).
Nach der Diplomprüfung im Oktober 1971 begann ich meine Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie bei Prof. Dr. A. Weller.

Ich bin seit 1971 mit Bert Voß verheiratet.